THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Alain FEUGIER

IONISATION THERMIQUE ET CHIMIQUE DANS LES FLAMMES

Soutenue le 29 février 1972 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE . . . . Président
G. PANNETIER . . }
B. SALE . . . . . . } *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543517_0080

THÈSE

PRESENTEE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Alain FEUGIER

IONISATION THERMIQUE ET CHIMIQUE DANS LES FLAMMES

Soutenue le 29 février 1972 devant la Commission d'Examen

MM. P. LAFFITTE . . . . Président
G. PANNETIER . . } *Examinateurs*
B. SALE . . . . . . }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Le présent travail a été dirigé par Monsieur le Professeur A. VAN TIGGELEN. Je tiens ici à rendre hommage à ce regretté maître, dont le souvenir restera pour ses anciens élèves comme un encouragement et un modèle de clairvoyance, de lucidité, mais aussi d'enthousiasme devant les joies de la découverte.

Les résultats présentés dans ce mémoire ont été obtenus à la fois à l'Université de Louvain au cours de mon séjour dans le laboratoire de Monsieur le Professeur A. VAN TIGGELEN, et à l'Institut Français du Pétrole dans les laboratoires de la Division Applications. Je remercie Monsieur R. NAVARRE, Président Directeur Général de cet Institut, de m'avoir autorisé à entreprendre cette recherche et d'avoir mis à ma disposition les moyens matériels nécessaires pour la poursuivre. Je remercie également Monsieur B. SALE, Directeur de la Division Applications, et Monsieur F. LE BOUC, Chef de Département, de m'avoir permis de la mener à bien.

J'exprime à Monsieur le Professeur P. LAFFITTE toute ma reconnaissance pour la bienveillance dont il a fait preuve à mon égard. Je le remercie très respectueusement de me faire l'honneur de patronner cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur G. PANNETIER et à Monsieur B. SALE, qui ont bien voulu accepter de faire partie de mon jury d'examen.

Je tiens encore à assurer l'Université de Louvain de toute ma gratitude pour l'accueil que j'y ai reçu.

Je remercie enfin tous mes camarades et collègues pour la sympathie qu'ils m'ont témoignée, les encouragements qu'ils m'ont prodigués et l'aide qu'ils m'ont apportée.

-----oooOooo-----

- S O M M A I R E -

INTRODUCTION 1

I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES 4

1.1 - Méthode d'atténuation des hyperfréquences 5

1.2 - Intensité des raies d'émission 15

1.3 - Identification des espèces chargées par spectrométrie de masse 19

II - IONISATION THERMIQUE DANS LA ZONE DE POST-COMBUSTION 24

2.1 - Considérations sur les équilibres chimiques 26

2.2 - Détermination de l'affinité électronique du radical OH 32

2.3 - Détermination de l'énergie de dissociation de l'hydroxyde KOH 42

2.4 - Fréquence de collisions des électrons 50

III - IONISATION CHIMIQUE DANS LA ZONE DE REACTION 53

3.1 - Identification des ions positifs 54

3.2 - Identification des ions négatifs 67

3.3 - Identification des ions créés par bombardement électronique sur les espèces neutres de la flamme 82

CONCLUSION 101

APPENDICE 104

BIBLIOGRAPHIE 107

INTRODUCTION

Si depuis fort longtemps déjà (ERMAN-1802), il est établi que la flamme est conductrice d'électricité, ce n'est que dans un passé relativement récent que des progrès sensibles ont été réalisés dans l'interprétation de ce phénomène. Deux raisons majeures, semble-t-il, sont à la base de ce regain d'intérêt; la première est la mise à profit de la conductivité électrique des gaz de combustion, et l'on pense plus particulièrement à la production d'énergie électrique par magnétohydrodynamique où l'effort doit essentiellement porter sur les moyens d'augmenter la densité en électrons. La seconde concerne les problèmes de télécommunications entre le sol et les engins propulsés par fusée où, au contraire, on doit s'attacher à réduire la concentration électronique pour éviter des interférences avec les signaux électromagnétiques. On conçoit ainsi tout l'intérêt d'études fondamentales dans le domaine de l'ionisation des flammes.

On sait que dans une flamme prémélangée, deux zones principales sont discernables : la zone de réaction et la région des gaz brûlés. La première, d'épaisseur très faible et égale à environ 10^{-3} cm dans le cas de flammes brûlant sous la pression atmosphérique, est caractérisée par une concentration en ions anormalement élevée, conséquence du déséquilibre thermodynamique qui y règne. En effet, pour la plupart des flammes, et en particulier celles d'hydrocarbures, elle est le siège de processus élémentaires de "chimionisation" dans lesquels la totalité, ou une partie, de la chaleur de réaction est conservée par l'un des produits formés, qui l'utilise pour expulser un électron et se retrouver de ce fait sous forme d'ion positif. L'analyse de ce phénomène nécessite la mise en oeuvre de diverses techniques expérimentales appropriées, dans le but essentiellement de déterminer, dans la zone de réaction même, d'une part le degré d'ionisation et d'autre part la nature des porteurs de charge. Les résultats qu'elles pourront fournir permettront de discuter des différents processus élémentaires qui prennent naissance.

Dans la seconde région au contraire, celle des gaz brûlés, tout processus chimique de formation d'ions est absent et seule subsiste la neutralisation, dissociative ou non, des porteurs de charge de signes opposés. Après quelques millisecondes au-delà de la zone de réaction, on peut considérer que l'équilibre thermodynamique est atteint et que, de ce fait, le degré d'ionisation est relativement faible, même si le refroidissement des gaz est négligeable. En effet les molécules, atomes ou radicaux présents dans cette région possèdent des potentiels d'ionisation trop élevés, de l'ordre de 10 à 12 électron-volts, pour qu'une concentration notable en ions thermiques soit disponible. On conçoit facilement que l'addition aux gaz frais inflammables d'éléments à faible potentiel d'ionisation puisse rehausser considérablement le niveau d'ionisation thermique, et donc conférer aux gaz brûlés une densité importante en espèces chargées. Parmi ces additifs, on doit retenir principalement les métaux alcalins dont les potentiels d'ionisation ont respectivement pour le césium, le potassium et le sodium les valeurs suivantes : 3,88, 4,34 et 5,14 électron-volts. Mais il faut remarquer immédiatement que la densité électronique résulte de l'équilibre qui s'établit dans les gaz brûlés entre un certain nombre d'équations chimiques réversibles qui font appel à quelques radicaux issus de la combustion. Ces derniers peuvent donc influencer le stade final d'ionisation.

Notre contribution personnelle à l'étude des propriétés électriques des flammes concerne à la fois la région des gaz brûlés et la zone de réaction. Dans les deux cas, l'objectif essentiel est identique, à savoir si le rôle de porteurs de charge négative est dévolu aux seuls électrons. Ce problème mérite d'être examiné quand on sait que certains produits ou intermédiaires de réaction ont tendance à fixer des électrons. On peut dès lors prévoir que des processus d'attachement électronique prendront naissance dans la zone de réaction, à condition que leur vitesse soit suffisamment rapide en regard de la vitesse de recombinaison des électrons et des ions positifs, tous deux formés chimiquement. De même, dans la région des gaz brûlés de flammes ensemencées en alcalin,

on peut s'attendre à un abaissement de la concentration en électrons thermiques, dans un rapport qui sera fonction de l'affinité électronique des différentes espèces invoquées, en plus de la température et de leurs concentrations respectives.

Dans la région d'équilibre thermodynamique, l'étude a porté sur des flammes ensemencées en potassium en vue de déterminer leur densité électronique et, en conséquence, de préciser la valeur de certaines constantes physiques, en particulier de celles relatives aux réactions d'attachement. Parmi les différentes techniques d'investigation qu'on peut envisager, on a choisi la méthode d'atténuation d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde 4,16 mm, couplée à une mesure de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665 Å pour repérer la quantité d'alcalin libre présent. Dans la zone de réaction, on a tenté une identification des divers porteurs de charge positive et négative par la technique de la spectrométrie de masse. Une discussion critique des spectres doit permettre d'améliorer les connaissances encore fragmentaires sur les différents types de réactions invoquant des espèces chargées.

Après avoir décrit les diverses techniques expérimentales mises en oeuvre, on montrera que leur application permet l'étude de l'ionisation thermique dans la région de post-combustion et de l'ionisation chimique dans la zone de réaction des flammes d'hydrocarbures. Ces différents points seront traités successivement dans la suite de l'exposé.

C H A P I T R E I .

T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S .

Il semble que l'on puisse classer en deux groupes les différentes méthodes utilisées pour mesurer le degré d'ionisation dans les flammes : le premier comprend celles qui nécessitent l'introduction de sondes ou d'électrodes et le second celles qui laissent le plasma inaltéré. Appartiennent à ce dernier groupe toutes les techniques faisant appel à l'interaction entre le gaz ionisé et les ondes électromagnétiques, telles que par exemple les méthodes basées sur l'étude de la propagation des ondes. Il est évident que leur application se trouve limitée exclusivement à l'étude d'échantillons gazeux de dimensions au moins supérieures à la longueur d'onde; comme cette dernière est au minimum de l'ordre du millimètre, elles ne peuvent donc prétendre à une mesure de la densité électronique dans la zone de réaction des flammes, du moins quand celles-ci brûlent sous la pression atmosphérique. Elles se révèlent par contre intéressantes pour la même étude dans la région des gaz brûlés,et c'est l'une d'entre elles qui a été choisie pour mesurer la concentration en électrons de gaz de combustion ensemencés en potassium : la méthode d'atténuation d'ondes de fréquence égale à 72,115 GHz (4,16 mm de longueur d'onde). On montrera dans le premier paragraphe que la valeur de leur atténuation est une fonction de la concentration en électrons.

On a souligné dans l'Introduction qu'un spectromètre était adjoint au montage expérimental pour repérer la quantité d'alcalin libre présent dans les gaz de combustion. Il nous a paru dès lors utile de rappeler dans le deuxième paragraphe quelques principes théoriques de spectroscopie d'émission dans le but de préciser les relations existant entre l'intensité des raies émises par un élément et sa concentration dans un milieu de température donnée.

Enfin l'identification des porteurs de charge dans la zone de réaction ne peut être réalisée que par application de la technique de la spectrométrie de masse. Comme on le verra dans le troisième paragraphe, cette méthode implique le problème d'extraire les ions et de les introduire, séparés des espèces neutres, dans un spectromètre de masse conventionnel.

I. METHODE D'ATTENUATION DES HYPERFREQUENCES.

Dans un gaz faiblement ionisé, le mouvement d'un électron sous l'action d'un champ électrique alternatif uniforme est essentiellement fonction de la valeur du rapport entre la fréquence de collision des électrons Z_e et la fréquence angulaire de l'onde ω (I) (2). Quand Z_e est très faible par rapport à ω, l'onde se propage sans atténuation dans le milieu ionisé ou subit, au contraire, une réflexion totale. Quand, par contre, la valeur du rapport Z_e/ω est très supérieure à l'unité, le mouvement de l'électron est uniquement régi par sa mobilité et la conductivité électrique résultante est celle déterminée en courant continu. Enfin, dans le cas intermédiaire d'intérêt ici où Z_e a une valeur comparable à celle de ω, l'électron est freiné dans son mouvement par une force de frottement proportionnelle à sa vitesse. Dans ces conditions, si $\vec{E}$ est le vecteur champ électrique, l'équation du mouvement s'écrit :

$$m_e \frac{d\vec{v_e}}{dt} = -e\vec{E} - g\vec{v_e} \qquad (1)$$

avec m_e, v_e et e respectivement la masse, la vitesse et la charge de l'électron. Le coefficient de proportionnalité g est égal à $m_e Z_e$: en effet, on peut considérer que la quantité de mouvement acquise par l'électron au cours d'un libre parcours moyen est transférée pendant la collision ultérieure. En substituant d/dt par $i\omega$, i étant le symbole imaginaire, et en considérant Z_e comme une valeur moyenne convenablement pondérée sur la fonction de distribution de vitesse des électrons, le déplacement $\vec{x}$ de la particule chargée dans

la direction du champ s'écrit :

$$\vec{x} = \frac{e\vec{E}}{m_e \omega (\omega - i z_e)}$$

Comme la densité de courant $\vec{j}$ est telle que :

$$\vec{j} = -n_e e \vec{v_e} = \sigma \vec{E}$$

où n_e est la densité en électrons, la conductivité électrique complexe du milieu σ est donnée par la relation :

$$\sigma = \frac{n_e e^2}{m_e} \frac{1}{z_e + i\omega} \qquad (2)$$

Afin de permettre la détermination de l'atténuation de l'onde après passage à travers le gaz ionisé, il convient de prendre en considération les constantes optiques du milieu et, en particulier, son indice de réfraction N. La théorie électrodynamique montre que N est relié à la conductivité électrique complexe σ par l'équation :

$$N = \sqrt{1 - i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}}$$

avec ε_0 la constante diélectrique du vide. L'indice de réfraction est donc une quantité complexe dont les parties réelle et imaginaire sont :

$$N_r = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[(1-P)^2 + P^2 \left(\frac{z_e}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} + (1-P) \right\}^{1/2} \qquad (3a)$$

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left[(1-P)^2 + P^2 \left(\frac{z_e}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} - (1-P) \right\}^{1/2} \qquad (3b)$$

$$P = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + z_e^2}$$

où ω_p représente la fréquence propre du milieu ionisé, c'est-à-dire la fréquence des oscillations, en bloc, des électrons du plasma. Elle est définie par la relation :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \varepsilon_0}}$$

Deux cas particuliers sont intéressants à signaler :

I/. Quand la fréquence de collision des électrons est négligeable devant la fréquence angulaire de l'onde, on constate à partir des équations (3a) et (3b) que :

$$N_1 \longrightarrow 0$$

$$N_2 \longrightarrow \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}}$$

Le plasma se comporte alors comme un milieu optique d'indice de réfraction réel, inférieur à 1'unité tant que la valeur de ω est supérieure à celle de ω_p : 1'onde se propage sans atténuation. Quand la valeur du rapport ω/ω_p est inférieure à 1'unité, 1'indice de réfraction est un imaginaire pur et 1'onde ne peut se propager dans le milieu : elle y est évanescente. On retrouve ici les résultats avancés au début du paragraphe. Donc ω_p représente la fréquence limite au-dessous de laquelle la propagation d'une onde dans un plasma est impossible. Inversement on peut aussi définir, pour une fréquence angulaire de 1'onde donnée, une densité critique de plasma par la relation :

$$(n_e)_{cr} = \frac{m_e \varepsilon_0}{e^2} \omega^2$$

2/. Quand la concentration en électrons est suffisamment faible, c'est-à-dire quand les termes P et $P^2\ (Z_e/\omega)^2$ des relations (3a) et (3b) sont très inférieurs à l'unité, on remarque à partir de l'équation (3b) que l'expression de N_i prend la forme simple suivante :

$$N_i = \frac{1}{3} P \frac{Z_e}{\omega} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_r}{\omega \varepsilon_0} \qquad (4)$$

où σ_r est la partie réelle de la conductivité électrique complexe, égale d'après la relation (2) à :

$$\sigma_r = \frac{n_e e^2}{m_e} \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2}$$

Dans ce cas particulier, N_i est donc directement proportionnel à la densité électronique.

Il reste maintenant à décrire la propagation des ondes au travers du plasma. On sait que l'équation d'une onde satisfait à la relation :

$$\Delta \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \qquad (5)$$

avec $\Delta \vec{E}$ le laplacien du vecteur champ électrique
$k^2 = \omega^2 \varepsilon / c^2 \varepsilon_0$, où c est la vitesse de la lumière et ε la constante diélectrique complexe du milieu; k représente la constante de propagation qui s'écrit, compte tenu de la formule de définition de l'indice de réfraction complexe $N^2 = (\varepsilon/\varepsilon_0)^2$, par l'expression suivante :

$$k = \frac{\omega}{c} N = k_0 N$$

La solution de l'équation (5) montre que les vibrations sont transversales; si z est la direction de propagation de l'onde, elles sont de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i(\omega t - k z)\right]$$

Le fait que k soit un nombre complexe signifie que la propagation se fait avec atténuation.

On envisagera toujours,dans la suite du développement le cas d'une onde plane qui pénètre dans le plasma suivant une incidence normale. Considérons un milieu ionisé borné par deux plans parallèles distants de l et négligeons tout d'abord les phénomènes de réflexion sur les interfaces. Cette approximation se justifie quand les propriétés du plasma varient lentement près de ses zones frontalières, par exemple sur une distance de quelques longueurs d'onde. La situation est résumée sur la figure I où l'indice T correspond à l'onde transmise.

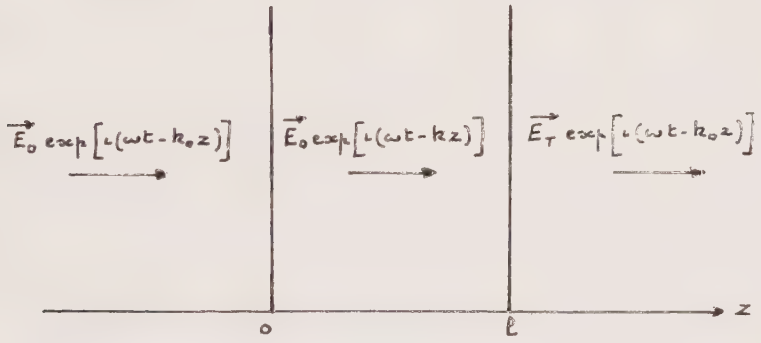

Fig. I - Transmission par un milieu ionisé d'une onde plane monochromatique en négligeant les réflexions sur les interfaces.

En satisfaisant aux conditions aux limites, à savoir continuité des champs électrique et magnétique, le vecteur champ électrique de l'onde transmise s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E_o} \exp\left(-k_o N_i \ell\right) \exp\left[i(\omega t - k_o z)\right] \qquad (6a)$$

ou encore :

$$\vec{E} = \vec{E_T} \exp\left[i(\omega t - k_o z)\right] \qquad (6b)$$

L'atténuation de l'onde A en décibel est par définition :

$$A = -10 \log_{10} \left| \frac{E_T}{E_o} \right|^2$$

où $\left| E_T/E_o \right|^2$ représente le rapport de la puissance transmise sur la puissance incidente. D'après les relations (6a) et (6b), on a alors :

$$A = -10 \log_{10} \exp\left(-2 k_o N_i \ell\right) = 8{,}68\ k_o N_i \ell \qquad (7)$$

Si, en outre, la concentration en électrons est suffisamment faible, on a montré par l'équation (4) que N_i devenait directement proportionnel à n_e. Donc, pour une épaisseur de plasma donnée et pour une fréquence de collision des électrons supposée constante, l'atténuation A est directement proportionnelle à la densité électronique n_e suivant la relation simple :

$$A = 8{,}68 \frac{\omega}{c} \ell \frac{n_e e^2}{2 m_e \omega \varepsilon_o} \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2}$$

qui s'écrit encore en remplaçant le rapport $8{,}68e^2/2cm_e\varepsilon_o$ par sa valeur numérique égale à 0,461 cm^2/sec :

$$A = 0{,}461\ \ell\ \frac{z_e}{\omega^2 + z_e^2}\ n_e \qquad (8)$$

Comme, en raison de l'hypothèse initiale, la densité électronique possède un certain profil sur une section transversale du plasma, il est bien évident que la valeur de n_e déduite de l'équation (8) représente une valeur moyenne : $\int_o^\ell n_e \cdot dz = \overline{n_e} \cdot 1$.

Si maintenant on ne néglige plus les réflexions aux interfaces, le problème devient plus complexe. Ce cas est à considérer lorsque la zone de transition entre le milieu environnant et le gaz ionisé est très franche, c'est-à-dire lorsqu'on peut admettre une densité électronique uniforme sur une section transversale du plasma. Sur la figure 2, on a représenté l'onde réfléchie, l'onde transmise et deux ondes au sein du milieu traduisant les effets d'interférence liés aux lames à faces parallèles.

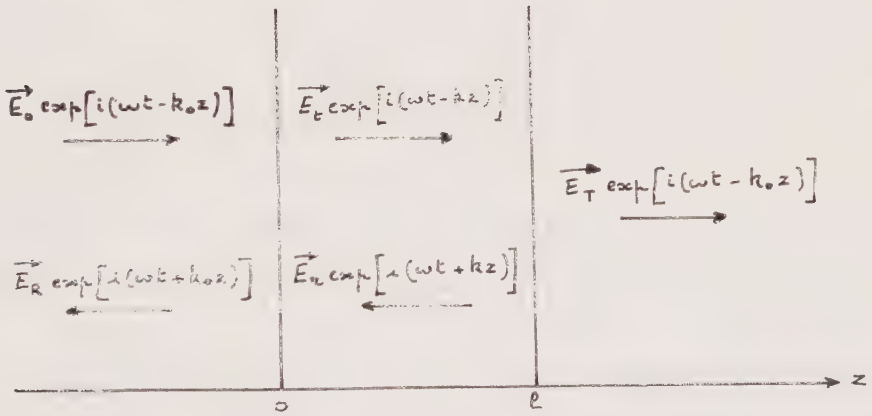

Fig. 2 - Transmission et réflexion d'une onde plane monochromatique par un milieu ionisé.

En assurant toujours la continuité des champs électriques et magnétiques aux interfaces, on trouve pour les coefficients de réflexion et de transmission les relations respectives suivantes :

$$\frac{E_R}{E_0} = \frac{\frac{1-N}{1+N}\left[1-\exp(-2ikl)\right]}{1-\left(\frac{1-N}{1+N}\right)^2 \exp(-2ikl)} \qquad (9a)$$

$$\frac{E_T}{E_0} = \frac{\frac{4N}{(1+N)^2}\exp(ik_0 l)\exp(-ikl)}{1-\left(\frac{1-N}{1+N}\right)^2 \exp(-2ikl)} \qquad (9b)$$

Ces dernières relations ont été utilisées par certains expérimentateurs (3) (4) et présentées en général sous forme d'abaques reliant par exemple les fractions de puissance réfléchie ou transmise en fonction du rapport $n_e/(n_e)_{cr}$, avec 1 et Z_e comme paramètres. C'est ainsi que l'on remarque par exemple (3) une réflexion très faible quand les valeurs des rapports Z_e/ω et $n_e/(n_e)_{cr}$ sont respectivement voisines et suffisamment inférieures à l'unité.

Les expressions (9a) et (9b) se simplifient quelque peu quand il est possible de négliger les phénomènes d'interférence, par exemple dans le cas où l'épaisseur du plasma est très supérieure à la longueur d'onde. On obtient alors une série convergente pour les fractions de puissance réfléchie

et transmise dont les sommes conduisent respectivement aux relations suivantes :

$$\left|\frac{E_R}{E_o}\right|^2 = \frac{r\left[1+(1-2r)\exp(-4k_o N_i \ell)\right]}{1-r^2\exp(-4k_o N_i \ell)}$$

$$\frac{E_T}{E_o} = \frac{(1-r)^2\exp(-2k_o N_i \ell)}{1-r^2\exp(-4k_o N_i \ell)}$$

$$r = \frac{(1-N_r)^2+N_i^2}{(1+N_r)^2+N_i^2}$$

Enfin, lorsque la zone de transition entre le milieu environnant et le plasma est de l'ordre de la longueur d'onde, on doit tenir compte de la loi de variation des propriétés du plasma dans l'équation d'onde (5). Si on se limite au seul cas d'une variation dans la direction de propagation, l'équation (5) devient :

$$\frac{d^2\vec{E}}{dz^2} + k^2(z)\,\vec{E} = 0$$

Certains auteurs, tels qu'ALBINI et JAHN en particulier (5), ont résolu cette équation avec différents profils de densité électronique, tels qu'un profil linéaire ou trapézoidal.

Toutes les considérations précédentes concernaient un milieu ionisé borné par deux plans parallèles entre eux et perpendiculaires au vecteur de propagation de l'onde. Or, la géométrie de plasma la plus souvent rencontrée en laboratoire est une géométrie cylindrique. Cependant, on peut maintenir

l'incidence normale grâce à l'emploi de lentilles focalisantes (6). Leur utilisation présente en outre deux autres avantages : d'une part une réduction des pertes de transmission car la convergence du faisceau compense sa tendance naturelle à diverger et, d'autre part un gain du pouvoir de résolution spatiale. Malheureusement, et même en l'absence d'aberrations géométriques, une lentille éclairée par un faisceau parallèle ne peut concentrer toute l'énergie incidente en un seul point, mais seulement dans une région appelée tâche focale (7). Dans le cas d'une ouverture circulaire par exemple, la figure de diffraction dans le plan focal est composée d'une série d'anneaux circulaires centrés sur l'image géométrique de la source. Le rayon du premier anneau sombre dans le plan focal est tel que :

$$r' = \frac{1{,}22\ \lambda\ f'}{2\ a'}$$

avec λ longueur d'onde de l'onde

f' et 2a' respectivement distance focale et diamètre de la lentille.

La plus grande partie de l'énergie transmise par la lentille est concentrée dans la tâche centrale de rayon r'. La valeur de cette dernière grandeur est relativement élevée dans le domaine des hyperfréquences; ainsi, dans notre cas particulier où λ = 4,16 mm, le rayon de la tâche focale est d'environ 10 mm. Il convient de remarquer que l'intensité le long d'une droite contenue dans le plan focal va régulièrement en décroissant du maximum central jusqu'au premier minimum nul. En outre la tâche focale déborde du plan focal, mais il est intéressant de constater que dans le volume de cette tâche les surfaces équiphases sont pratiquement des plans perpendiculaires à l'axe (8). Il apparaît donc justifié de traiter du problème de l'intéraction entre une onde plane et un milieu ionisé, à condition que le diamètre de la section transversale de ce dernier, dans le cas d'une configuration cylindrique, soit au moins égal à 2r'.

II. INTENSITE DES RAIES D'EMISSION

Il est indispensable de faire appel à un spectromètre quand on désire suivre l'évolution de la concentration d'un élément susceptible de possèder des niveaux d'excitation électronique. En effet l'intensité d'une quelconque de ses raies d'émission est fonction de la teneur de cet élément porté à l'état excité correspondant. Si en particulier on choisit une de ses raies de résonance et qu'en outre l'étude concerne un milieu en équilibre thermodynamique de température T, l'intensité devient une fonction de la concentration de l'élément présent sous forme libre à l'état fondamental. Dans notre étude concernant des gaz de combustion ensemencés en potassium, le spectromètre vise la raie de résonance de l'alcalin à 7665 Å et, pour l'interprétation future des résultats expérimentaux, il nous semble utile de préciser les lois reliant l'intensité à la concentration.

D'après la loi de Kirchhoff, l'intensité I_t d'une raie de résonance émise dans tout l'espace par des atomes excités thermiquement est :

$$I_t = \frac{8\pi hc}{\lambda_0^3}\left[\exp(h\nu_0/kT - 1)\right]^{-1}\int_0^{\infty}\left[1-\exp\left(\int k_\nu\, dl\right)\right]d\nu \qquad (10)$$

avec h et k respectivement constantes de Planck et de Boltzmann

c vitesse de la lumière

λ_0 et ν_0 respectivement longueur d'onde et fréquence au centre de la raie

l épaisseur du milieu analysé

k_ν coefficient d'absorption à la fréquence ν.

Dans les conditions qui prévalent dans cette étude, $h\nu_0/kT$ est très supérieur à l'unité. En outre, si on admet une concentration constante en centres émetteurs sur une section transversale du plasma, on a : $\int k_\nu\, dl = k_\nu\, l$.

Enfin, comme le spectromètre ne reçoit qu'une faible partie de l'intensité totale I_t, on affectera le second membre de l'équation (10) d'un coefficient α qui dépendra seulement de l'appareil de mesure. L'intensité I

reçue par ce dernier est donc :

$$I = \frac{8\pi a h c}{\lambda_0^3} \exp(-h\nu_0/kT) \int_0^\infty [1 - \exp(-k_\nu l)]\, d\nu \qquad (10a)$$

Le coefficient d'absorption est une fonction assez complexe de la fréquence ν car il prend en considération les différents phénomènes responsables de l'élargissement des raies (9). On notera toutefois que, pour les conditions expérimentales présentes, la largeur des raies est relativement faible de sorte qu'on peut assimiler le terme précédant le signe intégral, qui représente la fonction de Planck, à une constante correspondant à la fréquence ν_0. Il existe essentiellement deux causes d'élargissement des raies : la première est due à l'effet Doppler-Fizeau résultant du mouvement relatif entre l'atome excité et l'appareil de mesure, la seconde est due à l'effet des chocs moléculaires qui ont comme conséquence de réduire la durée de vie de l'espèce excitée. Quand les conditions expérimentales sont telles que la fréquence de collision entre deux centres émetteurs est négligeable devant celle Z_m entre un tel centre et les molécules environnantes, on a coutume de définir par a le rapport :

$$a = \frac{\Delta\nu_m}{\Delta\nu_D} \sqrt{\ln 2}$$

où $\Delta\nu_m$ et $\Delta\nu_D$ représentent respectivement la largeur de la raie due à l'effet des chocs moléculaires et à l'effet Doppler-Fizeau. On rappellera que la largeur d'une raie correspond à l'intervalle des deux fréquences pour lesquelles la valeur de l'intensité est moitié de celle au centre de la raie. $\Delta\nu_m$ est donnée par la relation :

$$\Delta\nu_m = \frac{Z_m}{\pi} \qquad (11)$$

où Z_m est calculée à partir de la théorie cinétique des gaz :

$$Z_m = n\sigma_m^2 \left[8\pi RT\left(\frac{1}{M} + \frac{1}{M_x}\right)\right]^{1/2} \qquad (12)$$

avec n densité totale de particules de poids moléculaire moyen M

σ_m^2 section efficace de collision

R constante universelle des gaz

M_K poids moléculaire du centre émetteur (potassium dans le cas présent)

$\Delta\nu_D$ est définie par la relation :

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c}\left(\frac{8\pi RT}{M_K}\ln 2\right)^{1/2} \qquad (13)$$

D'autre part, le produit $k_\nu l$ s'écrit d'une manière générale (10) :

$$k_\nu l = k_0 \frac{a}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp(-y^2)\,dy}{a^2+(\Omega-y)^2} \qquad (14)$$

avec $k_0 = 2\sqrt{\pi \ln 2}\,\frac{e^2}{m_e c}\,\frac{n_K f l}{\Delta\nu_D}$

n_K densité en atomes de potassium libre présents à l'état fondamental

f intensité de l'oscillateur en absorption

$$\Omega = \frac{2\sqrt{\ln 2}\,(\nu-\nu_0)}{\Delta\nu_D}$$

De nombreux auteurs (II) (12) ont proposé des méthodes approchées pour évaluer l'intégrale de la relation (14) dans le but de calculer le terme $X = \int_0^\infty [1-\exp(-k_\nu l)]\,d\nu$ de l'expression (10a). Ils ont présenté les résultats sous forme de courbes représentant par exemple la variation de $\log\left(X\sqrt{\ln 2}/\Delta\nu_D\right)$ en fonction de $\log \xi = \log\left(2e^2 n_K f l\sqrt{\ln 2}/m_e c\Delta\nu_D\right)$ avec a comme paramètre. On remarque sur la figure 3 que pour toutes les valeurs de a les courbes tendent vers une même asymptote, de pente unité quand les valeurs de ξ sont faibles; lorsque, par contre, elles deviennent élevées, les courbes possèdent également une asymptote de pente 0,5 dont la position est fonction de la valeur de a, c'est-à-dire de la nature du centre émetteur. On peut montrer

que les équations de ces deux asymptotes sont respectivement (13) :

$$\log\left(\frac{\chi\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D}\right) = \log\left(\frac{\pi e^2\sqrt{\ln 2}\; n_K f \ell}{m_e c\,\Delta\nu_D}\right) \qquad (15)$$

$$\log\left(\frac{\chi\sqrt{\ln 2}}{\Delta\nu_D}\right) = \frac{1}{2}\log\left(\frac{2\pi e^2\sqrt{\ln 2}\; n_K f \ell}{m_e c\,\Delta\nu_D}\, a\right) \qquad (16)$$

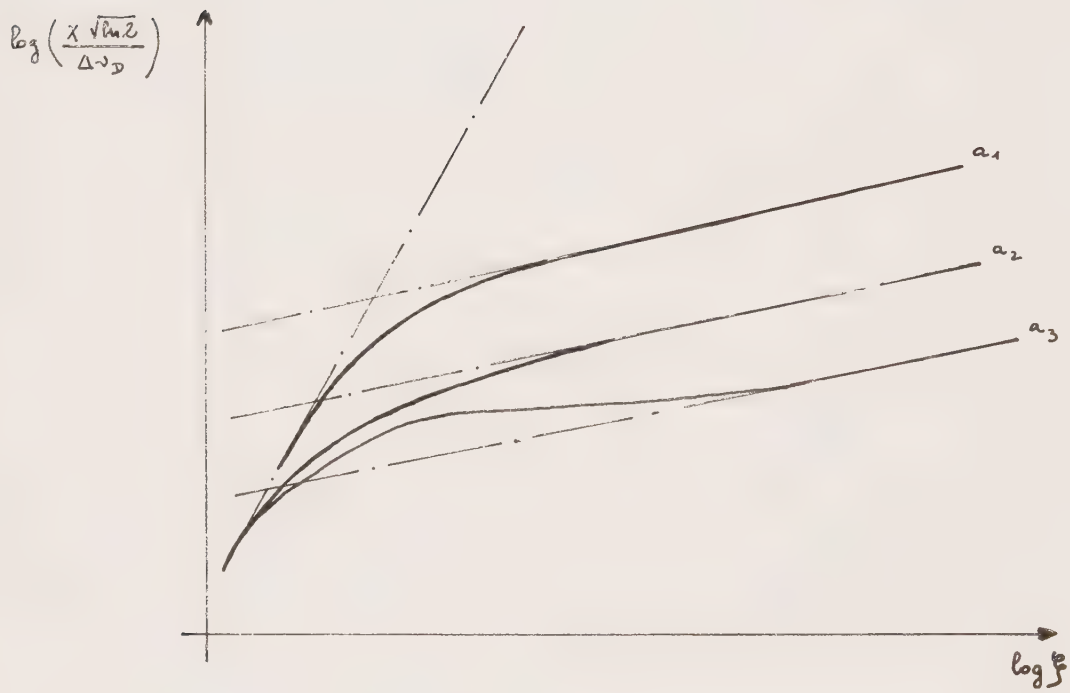

Fig. 3 - Courbes théoriques représentant, pour une température donnée, l'évolution de l'intensité d'une raie d'émission en fonction de la concentration en centre émetteur. Les droites en pointillé correspondent aux asymptotes ($a_I > a_2 > a_3$).

En reprenant l'équation de définition (IOa) et en prenant en considération les relations (15) et (16), on obtient deux expressions pour l'intensité I d'émission, selon que la concentration en atomes de potassium libre est relativement faible ou, au contraire, relativement élevée :

$$I = \frac{8\pi\alpha h c}{\lambda_0^3} \frac{\pi e^2}{m_e c} n_K f l \exp\left(-h\nu_0/kT\right) \qquad (17)$$

$$I = \frac{8\pi\alpha h c}{\lambda_0^3} \left[\frac{2\pi e^2}{m_e c} \frac{\Delta\nu_D a}{\sqrt{\ln 2}}\right]^{1/2} \left(n_K f l\right)^{1/2} \exp\left(-h\nu_0/kT\right) \qquad (18)$$

On remarque donc que, pour une température et une épaisseur de plasma données, l'intensité de la ligne de résonance émise par l'alcalin est, soit directement proportionnelle au nombre d'atomes de cet élément à l'état fondamental si ce nombre est relativement faible, soit proportionnelle à sa racine carrée s'il est relativement élevé. Dans la zone de concentration intermédiaire, la loi est très complexe. Ces allures de courbes ont d'ailleurs été confirmées par de nombreux expérimentateurs opérant sur des gaz de combustion ensemencés en divers éléments (12) (14) (15). On notera toutefois qu'il existe des divergences sur les différentes valeurs des termes a correspondants et, en particulier, sur celle qui doit être attribuée au potassium.

III. IDENTIFICATION DES ESPECES CHARGEES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE.

Seule la technique de la spectrométrie de masse permet de déterminer la nature des différentes espèces chargées présentes dans la flamme. Le principe d'une telle méthode est le suivant : extraire les ions de la flamme, les focaliser sur la fente d'entrée d'un tube analyseur en prenant soin qu'ils ne fassent de collisions ionisantes, les recueillir sur un collecteur après séparation suivant leur masse, analyser enfin le courant d'ions, amplifié, sur un enregistreur graphique.

Les premières réalisations de spectromètres de masse adaptés à l'étude de l'ionisation dans les flammes furent entreprises presque simultanément à Cambridge (16) et à Louvain (17), et chacun de ces laboratoires proposa une solution différente pour résoudre la difficulté majeure d'introduire sous vide des échantillons prélevés dans la flamme. SUGDEN et ses collaborateurs optèrent pour la solution apparemment la plus simple qui consiste à écraser la flamme, brûlant sous la pression atmosphérique, contre une surface en platine fixe percée d'un orifice de 0,05 mm de diamètre (18). A Louvain, c'est un prélèvement discontinu d'échantillons qui fut adopté. Un tel système présente un certain nombre d'avantages par rapport au prélèvement continu; en effet, il autorise des diamètres d'ouverture plus grands, ce qui réduit les pertes par collisions sur les parois; il évite le refroidissement de la surface métallique qui peut favoriser la naissance de certaines réactions secondaires; il requiert enfin un groupe de pompage plus modeste pour le maintien d'un vide équivalent. Néanmoins il n'est pas exempt d'inconvénients; en effet, sans compter les problèmes délicats que posent sa réalisation et son bon fonctionnement, il diminue le flux d'ions qui pénètre dans l'appareillage par unité de temps et augmente la longueur de l'orifice d'entrée. Les premières études effectuées à Louvain ont été réalisées sur des flammes brûlant sous pression réduite de quelques cms de Hg (17) (19), mais très rapidement l'appareillage a été modifié pour permettre l'identification des ions sur des flammes brûlant sous la pression atmosphérique. Sa conception et sa réalisation sont dues,pour une grande part, à J-N. BERTRAND (20); il nous a cependant été nécessaire d'en améliorer très sensiblement le rendement pour augmenter l'intensité totale du courant d'ions recueillis sur le collecteur.

La figure 4A représente une vue schématique d'ensemble de l'appareil. Le prélèvement discontinu d'échantillons est obtenu par un système d'ouverture intermittente assurée par le frottement étanche et sec d'un disque en acier inoxydable de 30 cm de diamètre sur une surface circulaire en nylon d'environ 1 cm^2 et percée d'un orifice de 1 mm de diamètre. Sur le disque,

dont la surface portante est polie avec une précision du I/I00 mm, est creusée circulairement, à 12 mm du bord extérieur, une rainure dans laquelle quatre orifices de 0,5 mm de diamètre sont forés et fraisés largement. La rainure réduit l'épaisseur du disque et diminue ainsi le trajet à parcourir par les espèces chargées extraites de la flamme. Cette dernière est stabilisée au sommet d'un brûleur cylindrique de 1,5 mm de diamètre dont la distance par rapport à l'ouverture d'extraction peut être variable. Pour régler la coïncidence entre les orifices du disque et celui de la surface en nylon, on dispose de six vis de centrage qui permettent d'assurer une précision du I/I0 mm par une orientation appropriée de l'axe du disque. La vitesse de rotation de ce dernier étant maintenue à I00 tours/minute, la fréquence des coïncidences est d'environ sept par seconde.

Comme on peut le constater sur les figures 4A et 4B, la première partie de l'appareillage, dont la fonction est de focaliser et d'accélérer les espèces chargées, se compose de deux chambres : une chambre d'extraction où une pression moyenne d'environ $I0^{-2}$ mm Hg est assurée par une pompe rotative de 60 m^3/heure, et une chambre d'accélération où la pression moyenne est inférieure à 10^{-5} mm Hg, grâce à une pompe à diffusion de vapeurs d'huile de I.000 litres/seconde connectée à sa pompe primaire de 15 m^3/heure. La communication entre les deux chambres est réalisée grâce à une ouverture de I mm de diamètre, fraisée au sommet d'une surface dont la géométrie conique permet de réduire la distance à parcourir par les espèces chargées dans la région de vide médiocre, tout en maintenant une section de pompage la plus large possible.

La séparation des ions suivant leur masse étant réalisée par variation de champ magnétique, un tube analyseur disposé entre les pièces polaires d'un électro-aimant fait suite à la chambre d'accélération par l'intermédiaire d'une fente de I mm de largeur (fig. 4A). Un nouveau groupe de pompage est disposé sur la sortie du tube; il consiste en une pompe à diffusion de vapeurs d'huile de I00 litres/seconde connectée à sa pompe rotative primaire de

6 m3/heure qui maintiennent une pression identique à celle qui règne dans la chambre d'accélération. Le spectromètre de masse est du type 90° et son pouvoir de résolution est de 300 environ. Les rayons extérieur et intérieur du secteur magnétique sont respectivement de 200 et 100 mm, et le champ magnétique varie de façon continue et automatique de 150 à 3500 gauss avec une précision de I/5000 pour des fluctuations de 5 % de la tension du secteur. La lecture du champ magnétique s'effectue par relevé de la tension Hall grâce à une sonde au germanium disposé dans l'entrefer de l'électro-aimant.

Immédiatement derrière la fente de sortie, de I mm de largeur également, du tube analyseur est placé un collecteur d'ions qui est raccordé à un condensateur vibrant amplifiant des courants de l'ordre de IO^{-14} à IO^{-15} ampère, lui-même couplé à un enregistreur graphique.

Pour réaliser la meilleure focalisation possible du faisceau d'ions qui pénètre dans l'appareillage sur la fente d'entrée du tube analyseur, il importe de bien répartir dans les chambres d'extraction et d'accélération les différentes lentilles électrostatiques et de leur appliquer un potentiel judicieusement choisi. Il convient de signaler immédiatement que la mise au point d'une telle optique est très délicate. On la réalise en disposant à différents niveaux des collecteurs provisoires pour lesquels on recherche le rendement en ions optimal. Néanmoins, elle est sujette à de nombreux facteurs perturbateurs tels que le dépôt de produits de combustion sur les lentilles ou leurs supports par exemple. Sur la figure 4B, on a représenté également la répartition des lentilles avec une distribution type du potentiel, dans le cas où on analyse les ions positifs de la flamme. Les tensions appliquées sont délivrées par une alimentation régulée de 2000 volts et d'un pont de résistances permettant d'obtenir toutes les tensions intermédiaires jusqu'à zéro volt. La lentille L_o est, en fait, constituée par le brûleur, le disque rotatif et l'orifice d'extraction, L_1 est une lentille annulaire tandis que le diaphragme constitue la lentille L_2; L_3 et L_4 sont de géométrie cylindrique; L_5 se compose de quatre

demi-lunes qui permettent éventuellement de redresser le faisceau d'ions et de le diriger sur la fente d'entrée du tube analyseur qui constitue la dernière lentille. On peut remarquer que les ions sont très faiblement accélérés dans la chambre d'extraction, où règne une pression relativement élevée, dans le but d'éliminer tout risque de réactions secondaires de nature à changer leur identité.

Le calibrage du spectromètre de masse est réalisé en injectant dans les gaz frais du mélange inflammable certains sels de métaux tels que lithium, potassium, sodium, cuivre, etc... Les ions métalliques positifs correspondants (Li^+, les deux isotopes du potassium aux masses 39 et 41, Na^+, les deux isotopes du cuivre aux masses 63 et 65, etc...) apparaissent avec une très forte intensité.

Enfin, l'emploi de composés deutérés permet de déterminer ou de vérifier le nombre d'atomes d'hydrogène contenus dans la constitution des ions détectés.

CHAPITRE II

IONISATION THERMIQUE DANS LA ZONE DE POST-COMBUSTION

Pour conférer à la zone de post-combustion des flammes d'hydrocarbure un degré d'ionisation thermique mesurable, un des moyens les plus simples consiste à ajouter au mélange de gaz frais des éléments à faible potention d'ionisation. A cet égard les alcalins apparaissent comme privilégiés car il en suffit de traces pour rehausser de plusieurs ordres de grandeur la densité électronique. Mais, comme on l'a déjà souligné dans l'Introduction, cette dernière résulte de l'équilibre qui s'établit entre un certain nombre de réactions réversibles mettant en jeu l'alcalin et certaines espèces issues de la réaction de combustion. Or la connaissance encore imparfaite de certaines de ces constantes d'équilibre interdit une détermination théorique exacte de la densité électronique. On conçoit ainsi tout l'intérêt d'une étude fondamentale qui préciserait la valeur de ces grandeurs et permettrait en conséquence le calcul de la concentration en électrons d'un plasma quelconque de composition et de température données.

On rappellera que la technique d'investigation utilisée fait appel à la propagation d'ondes électromagnétiques, couplée à une mesure de l'intensité d'une raie d'émission de l'alcalin. Pratiquement le montage expérimental, schématisé sur la figure 5, comprend :

- Un brûleur cylindrique type Mecker. Il a été conçu pour fournir d'une part une flamme principale qui est seule ensemencée en potassium et d'autre part une flamme manteau de même composition que la flamme principale.

Il est disposé au centre d'une hotte, de section octogonale dans sa partie médiane; deux des faces diamétralement opposées sont munies de hublots en mousse de polystyrène pour éviter les réflexions parasites des ondes électromagnétiques; les hublots des autres faces sont en quartz; à la partie supérieure de la hotte, une cheminée évacue les gaz de combustion. Le brûleur est alimenté par un mélange de butane, d'oxygène et d'azote dont les débits sont mesurés par rotamètre pour le combustible et par cols soniques pour le comburant et le diluant. En disposant deux anneaux respectivement autour de la tête de brûleur et dans la partie supérieure de la flamme, on stabilise une flamme de géométrie cylindrique bien définie. Enfin, le dispositif d'ensemencement en alcalin est réalisé par le passage d'un courant, dont l'intensité peut être variable, sur une spire en platine imprégnée d'un sel de l'alcalin; le potassium ayant été choisi pour cette étude, la majorité des essais a été effectuée en sublimant par ce système du nitrate qui est ensuite entraîné par le courant d'azote sur la tête de brûleur.

- Un banc optique classique de mesure de température par la méthode du renversement des raies du sodium.

- Un banc émetteur-récepteur en 4,16 mm de longueur d'onde correspondant à une fréquence de 72,115 GHz. Le générateur d'ondes est un klystron réflex délivrant à cette fréquence une puissance d'environ 50 mW. La lentille L_I transforme le faisceau d'ondes émis par le cornet émetteur en faisceau parallèle qui est ensuite focalisé par la lentille L_2 au centre du plasma. Un jeu de lentilles identiques,en téflon, concentre le faisceau d'ondes transmis sur un cornet récepteur. Ce dernier est relié par guide d'ondes à un redresseur à cristal et la tension délivrée à ses bornes est ensuite enregistrée. Par étalonnage effectué grâce à un atténuateur disposé également sur le banc, les signaux, ou les courbes, enregistrés reflètent exactement les variations de l'atténuation du faisceau d'ondes après passage à travers le plasma.

- Un spectromètre visant une des raies d'émission du potassium; pour tous les essais on a choisi la raie de résonance à 7665 Å. Le pouvoir séparateur du monochromateur est tel qu'il est possible d'isoler les deux raies D du sodium. L'appareil étant en outre relié à une cellule photomultiplicatrice, on peut enregistrer l'intensité de la raie.

Avant de discuter des résultats expérimentaux, il importe tout d'abord de présenter les différents équilibres qui naissent dans la zone de post-combustion en vue de préciser les relations existant entre la densité électronique et la teneur en potassium total.

I. CONSIDERATIONS SUR LES EQUILIBRES CHIMIQUES.

Aux températures expérimentales envisagées, qui sont supérieures à 2100°K, il apparaît que les seules espèces à considérer invoquant des alcalins soient, outre l'atome de potassium lui-même, l'ion positif résultant de son ionisation thermique et la molécule d'hydroxyde. En effet la présence de l'oxyde K_2O est déjà très faible au-delà d'une température de 1000°K (21) (22); d'autre part il semble également licite de négliger la présence d'espèces telles que KO et KH à partir des valeurs des constantes d'équilibre de leur réaction de formation (23). Bien qu'il puisse planer cependant une certaine incertitude sur la valeur de ces données thermodynamiques, la reproductibilité relativement satisfaisante de nos résultats expérimentaux, obtenus sur des flammes dont les teneurs en radicaux O et H ont été choisies à dessein sensiblement différentes, tend à justifier du bien-fondé de l'hypothèse. Enfin l'équilibre d'ionisation de l'alcalin est déplacé en raison de la tendance de certaines espèces à fixer des électrons. Parmi celles-ci on retiendra uniquement le radical OH, en excluant la contribution d'autres espèces telles que l'atome ou la molécule d'oxygène; en effet et indépendamment de leurs concentrations, par ailleurs relativement

faibles, les valeurs de leur affinité électronique sont sensiblement inférieures à celle présumée pour le radical OH pour laquelle une valeur aussi élevée que 2,82 eV a été avancée par certains auteurs (24).

En conséquence, la densité électronique résulte de l'équilibre qui s'établit entre les trois réactions réversibles suivantes :

$$K \rightleftharpoons K^+ + e \qquad (I)$$

$$OH^- \rightleftharpoons OH + e \qquad (II)$$

$$KOH \rightleftharpoons K + OH \qquad (III)$$

Les constantes d'équilibre correspondantes sont :

$$K_I = \frac{p(K^+)\,p(e)}{p(K)} \qquad K_{II} = \frac{p(OH)\,p(e)}{p(OH^-)} \qquad K_{III} = \frac{p(K)\,p(OH)}{p(KOH)}$$

où p(i) représente la pression partielle de l'espèce considérée.

Si $p(K_o)$ est la pression partielle totale en alcalin, l'équation de conservation de la masse en cet élément s'écrit :

$$p(K_o) = p(K) + p(K^+) + p(KOH) \qquad (19)$$

De même, l'équation de conservation de la charge est :

$$p(K^+) = p(e) + p(OH^-) \qquad (20)$$

Si on désigne par ϕ le rapport $p(OH)/K_{II}$ qui représente la fraction d'espèces négativement chargées présentes sous forme d'ions OH^-, l'équation (20) devient :

$$p(K^+) = p(e)\left[1 + \phi\right] \qquad (20a)$$

De même, en définissant par ϕ' le rapport $p(OH)/K_{III}$ qui représente la fraction d'alcalin présente sous forme d'hydroxyde, l'équation (19) devient :

$$p(K_o) = p(K)\left[1 + \phi'\right] + p(e)\left[1 + \phi\right] \qquad (19a)$$

En remplaçant dans l'équation de définition de K_I les termes $p(K^+)$ et $p(K)$ par leurs expressions déduites des relations (20a) et (19a), on a :

$$K_I = \frac{[p(e)]^2 (1+\Phi)(1+\Phi')}{p(K_o) - p(e)(1+\Phi)}$$

La pression partielle en électrons est donc solution de l'équation :

$$(1+\Phi)(1+\Phi')[p(e)]^2 + K_I (1+\Phi) p(e) - K_I p(K_o) = 0 \qquad (21)$$

Deux cas particuliers sont intéressants à signaler :

I/. Quand le taux d'ionisation est relativement faible, la pression partielle en ions K^+ est négligeable devant $p(K_o)$ et l'expression (19a) se simplifie sous la forme suivante :

$$p(K_o) = p(K)(1+\Phi') \qquad (19b)$$

La pression partielle en électrons s'exprime alors par la relation :

$$p(e) = \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}(1+\Phi')^{1/2}} \sqrt{p(K_o)} \qquad (22)$$

La constante d'équilibre K_I est uniquement fonction de la température; il en est de même pour les termes Φ et Φ' à condition que la pression partielle en radicaux OH soit suffisamment élevée par rapport à celle en alcalin. En conséquence, pour une température donnée, on remarque que la densité électronique est proportionnelle à la racine carrée de la concentration totale en alcalin.

2/. Si au contraire le taux d'ionisation est relativement élevé, la pression partielle en alcalin libre est négligeable et donc : $p(K_o) = p(K^+)$. Dès lors, la pression partielle en électrons, pour une température donnée, est directement proportionnelle à la concentration totale en alcalin suivant la relation :

$$p(e) = \frac{p(K_o)}{1+\Phi} \qquad (23)$$

On terminera ce paragraphe par l'écriture des trois constantes d'équilibre K_I, K_{II} et K_{III}. Chacune d'elles s'exprime sous la forme générale :

$$K = \frac{\gamma_1 \gamma_2}{\gamma_3} kT \exp\left(-\Delta H/RT\right) \qquad (24)$$

avec γ_i : pour l'espèce i fonction de partition relative aux diverses formes de l'énergie; les indices I et 2 d'une part et 3 d'autre part correspondent respectivement aux produits des réactions directe et inverse.

ΔH : enthalpie de la réaction directe.

Dans le cas de l'équilibre (I) où seule l'énergie de translation est à considérer, γ_i s'exprime par la relation :

$$\gamma_i = \frac{(2\pi m_i kT)^{3/2}}{h^3} g_i$$

avec m_i la masse de la particule i, de poids statistique g_i.

L'expression de K_I est donc :

$$K_I = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{g_{K^+} \cdot g_e}{g_K} kT \exp\left(-\Delta H_I/RT\right) \qquad (25)$$

avec : $\frac{g_{K^+} \cdot g_e}{g_K} = 1$

On a coutume d'exprimer l'enthalpie ΔH_I en électron-volts et de la désigner alors par le symbole V_i. En outre, on présente généralement l'expression de K_I sous forme logarithmique qui s'écrit en remplaçant les termes constants par leur valeur numérique :

$$\log_{10} K_I = -\frac{5040\, V_i}{T} + \frac{5}{2} \log_{10} T - 6{,}499 \qquad (25a)$$

La constante d'équilibre K_{II} est définie par une expression analogue à la relation (25) si on suppose que les constantes rotationnelle et vibrationnelle du radical OH et de l'ion OH^- sont identiques :

$$K_{II} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{g_{OH}\, g_e}{g_{OH^-}} kT \exp\left(-\Delta H_{II}/RT\right) \qquad (26)$$

avec : $\frac{g_{OH}\, g_e}{g_{OH^-}} = 8$

En désignant par V_e l'électro-affinité du radical OH en électron-volts et en remplaçant les termes constants par leur valeur numérique, l'expression de K_{II} sous sa forme logarithmique usuelle est la suivante :

$$\log_{10} K_{II} = -\frac{5040\, V_e}{T} + \frac{5}{2}\log_{10} T - 5{,}596 \qquad (26a)$$

Quant à la constante d'équilibre K_{III}, son écriture est plus complexe car OH et KOH sont des espèces polyatomiques pour lesquelles les fonctions de partition prennent en considération les trois formes possibles de l'énergie : translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle. Pour chacune des espèces invoquées dans la réaction (III), les γ_i correspondants s'écrivent :

$$\gamma_K = \frac{(2\pi m_K kT)^{3/2}}{h^3} g_K$$

$$\gamma_{OH} = \frac{(2\pi m_{OH} kT)^{3/2}}{h^3} g_{OH}\, R_{OH}\, \vartheta_{OH}$$

où R_{OH} et ϑ_{OH} représentent respectivement la contribution de l'énergie rotationnelle et vibrationnelle. Le radical OH étant une espèce diatomique, R_{OH} s'écrit (25) :

$$R_{OH} = \frac{8\pi^2 I_{OH} kT}{\sigma_{OH} h^2}$$

avec I_{OH} le moment d'inertie

σ_{OH} le nombre de symétrie.

Quant à ϑ_{OH}, sa relation de définition est la suivante (25) :

$$\vartheta_{OH} = \left[1 - \exp\left(-h\nu_{OH}/kT\right)\right]^{-1}$$

où ν_{OH} désigne la fréquence propre de vibration.

$$\gamma_{KOH} = \frac{(2\pi m_{KOH} kT)^{3/2}}{h^3} g_{KOH} R_{KOH} \vartheta_{KOH}$$

L'espèce KOH étant une molécule polyatomique non linéaire, R_{KOH} s'écrit si I_I, I_2 et I_3 sont les moments d'inertie de KOH par rapport aux trois axes (25) :

$$R_{KOH} = \frac{8\pi^2 (2\pi kT)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}_{KOH}}{\sigma_{KOH} h^3}$$

Comme il existe plusieurs degrés de liberté de vibration, ϑ_{KOH} s'écrit (25) :

$$\vartheta_{KOH} = \sum \left[1 - \exp\left(-h\nu_{KOH}/kT\right)\right]^{-1}$$

En remplaçant dans la relation générale (24) γ_K, γ_{OH} et γ_{KOH} par leurs relations de définition ci-dessus, l'expression de K_{III} devient :

$$K_{III} = \frac{k^2}{h^2}\left(\frac{m_K m_{OH}}{m_{KOH}}\right)^{3/2} \frac{g_K g_{OH}}{g_{KOH}} \frac{\sigma_{KOH}}{\sigma_{OH}} \frac{I_{OH}}{(I_1 I_2 I_3)^{1/2}_{KOH}} \frac{\left[1 - \exp(-h\nu_{OH}/kT)\right]^{-1}}{\sum\left[1 - \exp(-h\nu_{KOH}/kT)\right]^{-1}} T^2 \exp\left(-\Delta H_{III}/RT\right) \quad (27)$$

avec : $\frac{g_K g_{OH}}{g_{KOH}} = 8$

$\sigma_{KOH} = \sigma_{OH} = I$

$I_{OH} = 1{,}48.10^{-40}$ g.cm^2 (9)

$$(I_I . I_2 . I_3)_{KOH} = 18,8 . IO^{-117} \ g^3 . cm^6 \quad (23)$$

$$\frac{[1-\exp(-h\nu_{OH}/kT)]^{-1}}{\Sigma[1-\exp(-h\nu_{KOH}/kT)]^{-1}} \# 0,13 \text{ entre } 2000°K \text{ et } 2500°K \ (9)(23)(26).$$

En désignant par V_{KOH} l'énergie de dissociation en électron-volts de KOH en K et OH, et en remplaçant les termes constants par leur valeur numérique, l'expression de K_{III} sous forme logarithmique est la suivante :

$$\log_{10} K_{III} = -\frac{5040\, V_{KOH}}{T} + 2 \log_{10} T - 1,372 \qquad (27a)$$

Comme on peut le constater à partir des relations (21), (22) ou (23), la pression partielle en électrons est fonction des trois constantes d'équilibre K_I, K_{II} et K_{III} qui dépendent elles-mêmes de l'enthalpie des réactions correspondantes. Or seule la valeur du potentiel d'ionisation du potassium est connue avec précision : 4,339 eV. En effet, si pour V_e on a cité précédemment la valeur de 2,82 eV, d'autres auteurs proposent I,78 eV (27). Quant à la valeur de V_{KOH}, elle oscille en moyenne entre 3,52 eV (26) et 3,80 eV (28), et on constate en outre des divergences sur la valeur du terme pré-exponentiel (29); à cet égard, on fera remarquer que les valeurs de γ_{OH} et γ_{KOH} ont été calculées dans cette étude à l'aide des données spectroscopiques les plus récentes. C'est pour tenter de réduire ces marges d'incertitude que les deux paragraphes suivants traiteront de la détermination expérimentale de l'affinité électronique du radical OH d'une part et de l'énergie de dissociation de l'hydroxyde KOH d'autre part.

II. DETERMINATION DE L'AFFINITE ELECTRONIQUE DU RADICAL OH.

L'étude est effectuée dans la zone de post-combustion des flammes prémélangées de butane et d'oxygène diluées par l'azote et ensemencées en potassium. La zone d'investigation se trouve à 35 mm au-dessus du brûleur, c'est-

à-dire à environ 30 mm du front de flamme, dans une région où l'équilibre thermodynamique est certainement bien établi. Les propriétés particulières des hyperfréquences imposent d'ailleurs d'opérer relativement loin du front de flamme puisque, comme on l'a fait remarquer dans le premier paragraphe du chapitre précédent, l'énergie électromagnétique du faisceau d'ondes se concentre dans la tâche focale de rayon égal à environ 10 mm.

La première série d'essais a été réalisée sur trois flammes à la richesse I,oo et de dilutions respectives 76,5 %, 74 % et 71 %. Les températures expérimentales correspondantes, mesurées à la hauteur précédemment définie, sont égales à 2145°K, 2260°K et 2370°K, et elles restent sensiblement uniformes à l'intérieur de la tâche focale. D'autre part on peut calculer à ces températures la composition des gaz de combustion (25), et en particulier la pression partielle en radical OH dont les valeurs, pour les trois flammes envisagées, sont respectivement égales à $0,148.10^{-2}$atm, $0,280.10^{-2}$atm et $0,508.10^{-2}$atm. Enfin, en déplaçant le brûleur de part et d'autre de la fente d'entrée du spectromètre et suivant un axe perpendiculaire à l'axe de ce dernier, on a pu vérifier que l'épaisseur des différents plasmas était identique et indépendante du taux d'ensemencement dans la gamme de variation envisagée. La figure 6 représente, pour une teneur en alcalin donnée, l'évolution de l'intensité I de la raie de résonance du potassium, exprimée en unités arbitraires, en fonction de la distance l en mm; on remarque que le profil est sensiblement symétrique par rapport au centre du plasma et qu'il ne présente pas de palier, laissant supposer, puisque la température reste sensiblement constante sur la plus grande partie de l'épaisseur, que les pertes de potassium par diffusion ne sont pas négligeables.

Pour un taux d'ensemencement donné il correspond une certaine valeur d'atténuation A de l'onde et d'intensité I de la raie de résonance du potassium. Comme il est difficile de réaliser un ensemencement constant dans le temps, la méthode de travail adoptée consiste à enregistrer simultanément les variations en fonction du temps de A et de I et de relever ensuite à divers instants,

c'est-à-dire pour différentes teneurs instantanées en potassium, les valeurs correspondantes de A et de I. Les figures 7, 8 et 9 représentent pour chacun des plasmas analysés l'évolution de l'atténuation de l'onde, exprimée en décibel, en fonction de l'intensité d'émission. On remarque que les points expérimentaux se placent d'une manière remarquable sur une droite et qu'en conséquence A est directement proportionnel à I, le coefficient de proportionnalité étant d'autant plus grand que la température de la flamme est plus élevée. Comme on va le montrer dans la suite, l'interprétation de cette observation expérimentale permet de déduire la valeur de l'affinité électronique du radical OH.

On a fait remarquer précédemment que la concentration en atomes de potassium libre n'était pas parfaitement constante sur une section transversale du plasma; il en est donc de même pour la densité en électrons ce qui, en se référant au premier paragraphe du chapitre précédent, nous autorise à négliger les phénomènes de réflexion sur les interfaces du plasma. En outre, et en anticipant sur certains résultats, cette conclusion est justifiée par la valeur des rapports $Z_é/\omega$ et $n_e/(n_e)_{cr}$ qui sont respectivement voisines et très inférieures à l'unité dans toute la gamme de variation en ensemencement envisagée; en effet, en admettant une valeur moyenne de fréquence de collision des électrons égale à $2{,}20.10^{11}\,sec^{-1}$ et une densité électronique maximale de 3.10^{12} par cm^3, Z_e/ω prend la valeur 0,5 et $n_e/(n_e)_{cr}$ une valeur maximale de 5.10^{-2}. Il apparaît donc licite d'appliquer la relation (7) du chapitre I et en outre d'admettre la relation linéaire (4) entre l'indice de réfraction imaginaire N_i et la concentration en électrons, car les valeurs des termes P et $P^2\,(Z_e/\omega)^2$ sont très inférieures à l'unité; en effet elles sont respectivement égales à 4.10^{-2} et 4.10^{-4} pour les mêmes conditions que précédemment. En conséquence il semble justifié d'appliquer la relation (8) pour rendre compte des variations de l'atténuation de l'onde en fonction de la densité électronique moyenne :

$$A = 0{,}461\ \ell\ \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2}\ n_e \qquad (8)$$

D'autre part, on a vu dans le second paragraphe du chapitre I que l'intensité I d'émission était proportionnelle à la racine carrée de la densité en atomes de potassium libre quand la valeur de cette dernière était relativement élevée. En se reportant aux courbes représentées sur la figure 3, on peut définir pour les trois flammes envisagées une valeur de ξ critique égale à IOO (13)(12) correspondant à la plus faible valeur de a relevée dans la littérature (I2). En se référant à la relation de définition de ξ $\left(\xi = 2e^2 n_K f l \sqrt{\ln 2}/m_e c \Delta\nu_D\right)$, on trouve qu'à la valeur de ξ = IOO correspondent des pressions partielles en atomes de potassium libre égales à $2{,}3.10^{-6}$atm et $2{,}7.10^{-6}$atm environ respectivement pour les flammes à T=2145°K et T= 2370°K. Comme les teneurs en alcalin total ont été supérieures à ces dernières valeurs dans la majorité des essais, on peut appliquer la relation (18) pour rendre compte des variations de l'intensité I d'émission en fonction du taux de potassium libre :

$$I = \frac{8\pi a h c}{\lambda_0^3}\left[\frac{2\pi e^2}{m_e c}\,\frac{\Delta\nu_D\, a}{\sqrt{\ln 2}}\right]^{1/2}(n_K f l)^{1/2}\exp\left(-h\nu_0/kT\right) \qquad (18)$$

On rappellera que n_K représente une concentration moyenne en atomes de potassium libre.

Pour justifier la relation linéaire expérimentale entre l'atténuation A de l'onde et l'intensité I d'émission, il est nécessaire d'avoir une variation de la densité électronique proportionnelle à la racine carrée de la concentration en atomes de potassium libre. Or 1'expression (22) du paragraphe précédent rend compte d'une telle variation;en remplaçant les pressions partielles par des nombres de particules par unité de volume, elle s'écrit encore :

$$n_e = \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}\,(1+\Phi')^{1/2}}\sqrt{n_{K_0}} \qquad (22)$$

où la constante d'équilibre K_I est exprimée en cm^{-3} par exemple.

En prenant en considération la relation (19b), l'expression précédente s'écrit :

$$n_e = \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}} \sqrt{n_K} \qquad (28)$$

Dans ces conditions, la relation (8) devient :

$$A = 0{,}461\ \ell \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2} \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}} \sqrt{n_K} \qquad (29)$$

Il est bien évident que pour des taux d'ensemencement inférieurs à une certaine valeur, les relations (18) et (22) ne sont plus applicables. On devra alors prendre en considération la relation (21) pour exprimer la variation de la densité électronique en fonction de la teneur totale en potassium et utiliser comme loi d'évolution pour I celle très complexe qui prévaut lorsque le nombre d'atomes de potassium est intermédiaire entre deux valeurs qui sont d'ailleurs difficiles à préciser exactement en raison de l'imprécision qui entache le terme a.

Par comparaison des expressions (18) et (29), on a finalement :

$$A = \frac{0{,}461\ \lambda_0^3 \left(m_e c \ell \sqrt{8\pi^2}\right)^{1/2}}{8\pi a h c \left(2\pi e^2 f\right)^{1/2}} \left(\Delta\nu_D a\right)^{-1/2} \exp\left(-h\nu_0/kT\right) \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2} \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}} I \qquad (30)$$

ou encore :

$$A = Cte.\ \left(\Delta\nu_D a\right)^{-1/2} \exp\left(-h\nu_0/kT\right) \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2} \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}} I \qquad (30a)$$

Bien que la section efficace de collision entre les électrons et les atomes de potassium soit relativement élevée, on peut néanmoins admettre constante, pour une température donnée, la fréquence totale de collision des électrons dans la gamme envisagée de variation du taux d'ensemencement. Ainsi, pour une température donnée, l'atténuation A de l'onde est directement

proportionnelle à l'intensité d'émission I, et le coefficient de proportionnalité dépend en particulier du terme $(1+\Phi)^{1/2}$ qui est fonction de l'affinité électronique du radical OH.

L'expression (30a) est inutilisable pratiquement en raison essentiellement de la valeur inconnue de son terme constant qui dépend du paramètre α caractéristique de l'appareil de mesure de l'intensité. La seule manière d'opérer consistant à faire des rapports de pente pour différents couples de température, il importe de connaître la variation en fonction de ce paramètre des termes qui composent cette pente et plus spécialement des termes $(\Delta\nu_D\, a)$ et Z_e puisque les valeurs de K_I et de l'exponentielle sont directement calculables et que $(1+\Phi)$ constitue l'inconnue du problème. Or on a vu dans le chapitre précédent que par définition : $\Delta\nu_D\, a = \Delta\nu_m \sqrt{\ln 2}$ et, par la relation (12), $\Delta\nu_m$ dépend en bonne approximation de la température suivant une loi en $T^{-I/2}$. Par contre, il est très difficile de déterminer la loi de variation de Z_e car les expressions des sections efficaces de collision entre les électrons et les différentes espèces qui constituent le gaz sont mal connues; en se référant toutefois aux données de la littérature résumées dans la référence (30), il apparaît que, pour nos conditions expérimentales, Z_e diminue quand la température augmente et que sa valeur moyenne se situe aux environs de $2{,}15.10^{II}\,sec^{-I}$, en accord avec certaines observations expérimentales (31). Dans les calculs qui vont suivre, on fera varier la valeur de Z_e à 2370°K de $2{,}00.10^{II}$ à $2{,}30.10^{II}\,sec^{-I}$ par pas de $0{,}I.10^{II}\ sec^{-I}$ et on adoptera comme loi de variation de Z_e en fonction de la température une loi en T^{-I} d'une part et en $T^{-I/2}$ d'autre part; on notera que cette dernière loi correspond à celle qui se déduirait de la simple théorie cinétique des gaz en supposant une section efficace moyenne de collisions.

Si T_I et T_2 sont les deux températures choisies, la valeur du rapport des deux termes $(1+\Phi)^{1/2}$ correspondants s'écrit :

$$\frac{(1+\Phi)^{1/2}_{T_2}}{(1+\Phi)^{1/2}_{T_1}} = \frac{(A/I)_{T_1}}{(A/I)_{T_2}} \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/2} \frac{(\sqrt{K_I})_{T_2}}{(\sqrt{K_I})_{T_1}} \frac{\exp(-h\nu_0/kT_1)}{\exp(-h\nu_0/kT_2)} \frac{(Z_e/\omega^2+Z_e^2)_{T_2}}{(Z_e/\omega^2+Z_e^2)_{T_1}} \qquad (31)$$

On déduira l'électro-affinité V_e du radical OH en reportant la valeur expérimentale du premier membre de l'équation précédente sur la courbe calculée représentant les variations du même rapport en fonction de valeurs imposées à V_e. On rappellera que $\Phi = p(OH)/K_{II}$ et que K_{II} est définie par la relation (26a).

On a consigné dans le tableau I les valeurs calculées des rapports $(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2260}$ et $(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2370}$, en donnant à V_e les valeurs arbitraires suivantes : 0,2,2,3 et 2,7 eV.

En appliquant la relation (3I), on a reporté dans les tableaux II et III les valeurs expérimentales des deux rapports précédents ainsi que les valeurs de V_e correspondantes; dans le tableau II on a adopté une loi de variation en T^{-I} de Z_e en fonction de la température, tandis que le tableau III est relatif à une loi en $T^{-I/2}$.

TABLEAU I

V_e (eV)	$(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2260}$	$(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2370}$
0	1,000	1,000
2	1,002	1,002
2,3	1,022	1,037
2,7	1,104	1,181

TABLEAU II

Z_e 10^{11} sec^{-1} à 2145°K	Z_e 10^{11} sec^{-1} à 2260°K	Z_e 10^{11} sec^{-1} à 2370°K	$(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2260}$	V_e (eV)	$(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2370}$	V_e (eV)
2,21	2,09	2,00	1,016	2,22	1,019	2,17
2,32	2,20	2,10	1,012	2,18	1,016	2,15
2,43	2,30	2,20	$1,011_7$	2,17	1,014	2,14
2,54	2,41	2,30	$1,011_4$	2,17	1,014	2,14

TABLEAU III

$Z_e . 10^{11} sec^{-1}$ à 2145°K	$Z_e . 10^{11} sec^{-1}$ à 2260°K	$Z_e . 10^{11} sec^{-1}$ à 2370°K	$(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2260}$	V_e (eV)	$(1+\Phi)^{1/2}_{2145} / (1+\Phi)^{1/2}_{2370}$	V_e (eV)
2,10	2,05	2,00	0,997	-	0,990	-
2,21	2,15	2,10	0,998	-	0,989	-
2,31	2,25	2,20	0,997	-	0,987	-
2,42	$2,35_5$	2,30	0,997	-	0,986	-

L'examen des tableaux II et III appelle les commentaires suivants :

-- La bonne concordance des résultats obtenus pour V_e pour les deux couples de température choisis;

-- La variation très faible du rapport $(1+\Phi)^{1/2}_{T_2} / (1+\Phi)^{1/2}_{T_1}$ en fonction de Z_e pour chacune des lois $Z_e = f(T)$ considérées.

On remarquera néanmoins que nous ne pouvons pas, par cette seule série d'essais, chiffrer l'écart sur la valeur de V_e suivant que l'on adopte l'une ou l'autre loi de variation de Z_e en fonction de la température. Cependant, en estimant raisonnablement une précision de l'ordre du pour cent, la valeur de V_e pourrait être proche de 2,10 eV en moyenne dans le cas correspondant à une loi de variation en $T^{-1/2}$ de Z_e en fonction de la température.

En résumé, on retiendra une valeur moyenne de 2,15 eV pour la valeur de l'affinité électronique du radical OH, que l'on va tenter de préciser maintenant par les résultats obtenus sur des flammes à la richesse 0,80.

La seconde série d'essais a en effet concerné trois flammes de butane/oxygène à la richesse 0,80 et de dilutions respectives en azote 74 %, 71 % et 69 %. Les températures expérimentales correspondantes mesurées à 30 mm du front de flamme sont égales à 2125°K, 2270°K et 2325°K, tandis que les pressions partielles en radical OH sont respectivement égales à $0,24I . IO^{-2}$ atm, $0,470 . IO^{-2}$ atm

et $0,608.10^{-2}$atm. On a vérifié également que l'épaisseur de ces trois plasmas était identique et indépendante du taux d'ensemencement, mais que leur valeur était inférieure à celle déterminée pour les trois plasmas correspondant aux flammes à la richesse I,00.

Les figures 10,11 et 12 confirment la variation linéaire entre l'atténuation de l'onde et l'intensité d'émission. On procède d'une manière identique à celle exposée précédemment en faisant varier la valeur de Z_e à 2370°K de $2,00.10^{II}sec^{-I}$ à $2,30.10^{II}sec^{-I}$ et en adoptant comme loi de variation de Z_e en fonction de la température une loi en T^{-I} et en $T^{-I/2}$. Dans le tableau IV, on a consigné les valeurs calculées des rapports $(1+\Phi)^{1/2}_{2125}/(1+\Phi)^{1/2}_{2270}$ et $(1+\Phi)^{1/2}_{2125}/(1+\Phi)^{1/2}_{2325}$ en donnant à V_e certaines valeurs arbitraires : 0,2,2,3 et 2,7 eV.

TABLEAU IV

V_e (eV)	$(1+\Phi)^{1/2}_{2125}/(1+\Phi)^{1/2}_{2270}$	$(1+\Phi)^{1/2}_{2125}/(1+\Phi)^{1/2}_{2325}$
0	1,000	1,000
2	1,017	1,022
2,3	1,082	1,104
2,7	1,219	1,290

En appliquant la relation (3I), on a reporté dans les deux tableaux suivants les valeurs expérimentales des deux rapports envisagés et les valeurs de V_e correspondantes; les tableaux V et VI sont relatifs à une loi de variation de Z_e en fonction de la température en T^{-I} et $T^{-I/2}$ respectivement.

TABLEAU V

$Z_e . 10^{11} sec^{-1}$ à 2125°K	$Z_e\ 10^{11} sec^{-1}$ à 2270°K	$Z_e . 10^{11} sec^{-1}$ à 2325°K	$(1+\Phi)^{1/2}_{2125} / (1+\Phi)^{1/2}_{2270}$	V_e (eV)	$(1+\Phi)^{1/2}_{2125} / (1+\Phi)^{1/2}_{2325}$	V_e (eV)
2,23	2,09	2,04	1,062	2,22	1,099	2,28
2,34	2,19	2,14	1,060	2,21	1,096	2,27
2,45	2,29	2,24	1,060	2,21	1,096	2,27
2,56	2,40	2,34	1,058	2,20	1,093	2,26

TABLEAU VI

$Z_e . 10^{11} sec^{-1}$ à 2125°K	$Z_e\ 10^{11} sec^{-1}$ à 2270°K	$Z_e\ 10^{11} sec^{-1}$ à 2325°K	$(1+\Phi)^{1/2}_{2125} / (1+\Phi)^{1/2}_{2270}$	V_e (eV)	$(1+\Phi)^{1/2}_{2125} / (1+\Phi)^{1/2}_{2325}$	V_e (eV)
2,11	2,04	2,02	1,043	2,13	1,070	2,19
2,22	2,14	2,12	1,044	2,14	1,070	2,19
2,32	2,25	2,22	1,039	2,12	1,067	2,18
2,43	2,35	2,32	1,040	2,12	1,067	2,18

En examinant ces tableaux, on remarque également une bonne concordance des résultats pour les deux couples de température choisis et, pour chacune des lois $Z_e = f(T)$, une variation pratiquement négligeable de V_e en fonction de Z_e. En outre, comme l'influence de l'attachement des électrons sur le radical OH est plus sensible entre ces différents plasmas qu'entre ceux correspondant aux flammes à la richesse I,00, on est maintenant à même de préciser l'écart sur la valeur de V_e suivant que l'on adopte comme loi de variation de Z_e en fonction de la température une loi en T^{-I} ou en $T^{-1/2}$. En effet on constate que V_e passe d'une valeur moyenne de 2,24 eV dans la première éventualité à une valeur moyenne de 2,16 eV dans la seconde, soit une variation d'environ 4 %. Cet écart est identique à celui que l'on observerait pour les flammes à la richesse I,00

si on attribuait à V_e dans le tableau III une valeur moyenne de 2,IO eV, compatible avec la marge d'erreur expérimentale.

En prenant soin de réaliser un réglage extrêmement fin des différents bancs de mesure, il apparaît possible en conclusion de déterminer avec une marge d'erreur satisfaisante la valeur de l'affinité électronique du radical OH. Les résultats de cette étude permettent de proposer les valeurs suivantes : (2,13 $\pm$ 0,03) eV si la fréquence de collision des électrons dépend de la température suivant une loi en $T^{-I/2}$ et (2,20 $\pm$ 0,04) eV si c'est une loi en T^{-I}. Toutefois il semble préférable de retenir la première de ces valeurs car, pour nos conditions expérimentales, la loi de variation pour Z_e apparaît assez proche d'une loi en $T^{-I/2}$ si on se réfère aux données de sections efficaces de collision actuellement disponibles dans la littérature (30). On remarque que cette valeur se situe bien entre les deux valeurs extrêmes de I,78 et 2,82 eV précédemment citées et qu'elle est en accord avec certaines autres valeurs déterminées à l'aide de techniques expérimentales très différentes (32) (33).

III. DETERMINATION DE L'ENERGIE DE DISSOCIATION DE L'HYDROXYDE KOH.

On a vu dans le paragraphe précédent que, dans la gamme de variation envisagée du taux d'ensemencement, l'atténuation A de l'onde était proportionnelle à la racine carrée de la teneur en potassium libre dans le plasma suivant l'expression :

$$A = 0{,}461\ \ell\ \frac{Z_c}{\omega^2 + Z_e^2}\ \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}}\ \sqrt{n_K} \qquad (2.3)$$

Par ailleurs il existe entre n_{Ko}, densité totale en alcalin, et n_K la relation suivante :

$$n_{K_o} = n_K (1 + \Phi') \qquad (19b)$$

L'expression (29) peut donc s'écrire encore :

$$A = 0{,}461\ \ell \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2} \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}(1+\Phi')^{1/2}} \sqrt{n_{K_o}}$$

Or, n_{Ko} est tel que :

$$n_{K_o} = \frac{\mathfrak{n}_0 T_o}{T} \Phi(K_o) \qquad (32)$$

où $\mathfrak{n}_0$ désigne la densité totale de particules dans les conditions normales de température To et de pression.

L'expression de A est donc finalement :

$$A = 0{,}461\ \ell \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2} \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\Phi)^{1/2}(1+\Phi')^{1/2}} \sqrt{\frac{\mathfrak{n}_0 T_o}{T}} \sqrt{\Phi(K_o)} \qquad (33)$$

Ainsi, pour une température donnée, l'atténuation A de l'onde est directement proportionnelle à la racine carrée du taux d'ensemencement. Cette variation linéaire s'est trouvée effectivement vérifiée expérimentalement, comme on peut le constater sur la figure 13 relative aux trois flammes à la richesse I,00. La manière d'opérer est la suivante : on enregistre au cours du temps les variations de l'atténuation A de l'onde lorsque la spire métallique imprégnée de nitrate de potassium est parcourue par un certain courant. On détermine ensuite l'atténuation moyenne du faisceau d'ondes en planimétrant non pas directement la courbe A= f(t) mais la courbe A^2= f(t) dont la valeur moyenne $\bar{A}^2$ est directement proportionnelle au taux d'ensemencement. On relie alors cette atténuation moyenne à la perte de poids moyenne du sel Δ P; après avoir vérifié par titrimétrie que la décomposition du sel sur la spire était minime, on

calcule le taux d'ensemencement moyen en supposant d'une part que le sel se décompose totalement dans la flamme, ce qui apparaît justifié car sa température de décomposition est relativement faible et d'autre part qu'il n'existe aucun dépôt depuis le dispositif d'ensemencement jusqu'à la tête de brûleur. Sans doute est-il difficile de vérifier cette dernière assertion en raison des faibles débits de semence mis en jeu; cependant on montrera dans le paragraphe suivant que l'utilisation des valeurs expérimentales du taux d'ensemencement conduit à des résultats satisfaisants de fréquence de collision des électrons. Quoi qu'il en soit, cette erreur éventuelle ne peut pas entacher l'interprétation qui va suivre car le fait de procéder par rapport de pentes évite ainsi de faire usage de la valeur absolue de la pression partielle totale en potassium. On rappellera que le taux d'ensemencement représente le rapport du nombre de moles de potassium total au nombre total de moles de gaz brûlés; ce dernier se déduit à partir de la valeur du débit total de gaz frais et de la composition des gaz de combustion qui permet de tenir compte des dissociations. On a consigné dans le tableau VII les résultats reproduits sur la figure 13.

TABLEAU VII

T (°K)	A (db)	ΔP (g/h)	$p(K_o)\ 10^5$ (atm)	$\sqrt{p(K_o)}\ 10^3$ ($atm^{1/2}$)
2 145	0,75	0,061	1,48	3,85
	0,88	0,087	2,11	4,60
	1,17	0,153	3,71	6,10
	1,45	0,176	4,26	6,50
2 260	0,63	0,009	0,18	1,35
	1,15	0,045	0,92	3,05
	1,36	0,053	1,08	3,30
	1,58	0,069	1,40	3,75
	1,80	0,112	2,27	4,75
	2,06	0,146	2,96	5,45
2 370	1,18	0,021	0,33	1,80
	1,23	0,023	0,35	1,90
	2,05	0,070	1,07	3,30
	2,40	0,103	1,59	4,00
	3,35	0,163	2,51	5,00

Comme on a vérifié expérimentalement à température constante les relations linéaires $A = f(\sqrt{p(K_o)})$ d'une part et $A = f(I)$ d'autre part, il en découle évidemment la relation linéaire $I = f(\sqrt{p(K_o)})$ conformément à l'expression (I8) qui s'écrit encore en tenant compte des relations (19b) et (32) :

$$I = \frac{8\pi a h c}{\lambda_o^3}\left[\frac{2\pi N e^2 f l T_o}{m_e c}\ \frac{\Delta\nu_3\, a}{T\sqrt{\ln 2}}\right]^{1/2} \exp\left(-h\nu_o/kT\right)\ \frac{\sqrt{\varphi(K_o)}}{(1+\Phi')^{1/2}} \qquad (34)$$

ou

$$I = Cte\ \left(\frac{\Delta\nu_3\, a}{T}\right)^{1/2} \exp\left(-h\nu_o/kT\right) \frac{\sqrt{\varphi(K_o)}}{(1+\Phi')^{1/2}} \qquad (34a)$$

On remarque que la pente des différentes droites $I = f(\sqrt{p(K_o)})$ dépend en particulier du terme $(1+\phi')^{1/2}$ qui est fonction de l'énergie de dissociation de l'hydroxyde KOH.

Pour les mêmes raisons que lors de l'étude précédente, la seule manière de procéder consiste à faire des rapports de pente pour différents couples de température. Avec une loi de variation en $T^{-I/2}$ pour $\Delta\nu_D$ a en fonction de la température, la valeur du rapport des deux termes $(1+\phi')^{1/2}$ aux températures T_I et T_2 s'écrit :

$$\frac{(1+\phi')^{1/2}_{T_2}}{(1+\phi')^{1/2}_{T_1}} = \frac{(I/\sqrt{p(K_o)})_{T_1}}{(I/\sqrt{p(K_o)})_{T_2}} \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/4} \frac{\exp(-h\nu_o/kT_2)}{\exp(-h\nu_o/kT_1)} \qquad (35)$$

On déduira l'énergie de dissociation V_{KOH} de KOH en reportant la valeur expérimentale de ce rapport sur la courbe calculée représentant les variations de ce même rapport en fonction de valeurs imposées à V_{KOH}. On rappellera que $\phi' = p(OH)/K_{III}$ et que K_{III} est défini par la relation (27a).

On a consigné dans le tableau VIII les valeurs calculées des rapports $(1+\phi')^{1/2}_{2145} / (1+\phi')^{1/2}_{2260}$ et $(1+\phi')^{1/2}_{2145} / (1+\phi')^{1/2}_{2370}$ en donnant à V_{KOH} les valeurs arbitraires suivantes : 0,3,3,5 et 4 eV.

TABLEAU VIII

V_{KOH} (eV)	$(1+\phi')^{1/2}_{2145} / (1+\phi')^{1/2}_{2260}$	$(1+\phi')^{1/2}_{2145} / (1+\phi')^{1/2}_{2370}$
0	1,000	1,000
3	1,010	1,016
3,5	1,115	1,194
4	1,302	1,594

En appliquant la relation (35), on a reporté dans le tableau IX les valeurs expérimentales des deux rapports précédents et les valeurs de V_{KOH} correspondantes. Les différentes valeurs de $I/\sqrt{p(K_o)}$ sont présentées sous forme de fractions : le numérateur représente la valeur de A qui correspond sur la droite $A = f(\sqrt{p(K_o)})$ à l'abscisse 4.10^{-3} $atm^{I/2}$ choisie comme référence, tandis que le dénominateur représente la pente des droites A= f(I) correspondantes. La légère dispersion présentée par les points expérimentaux de la figure 13 définit la précision du résultat final.

TABLEAU IX

T (°K)	$I/\sqrt{p(K_o)}$	$(1+\Phi')^{1/2}_{2145} / (1+\Phi')^{1/2}_{T}$	V_{KOH} (eV)
2145	0,77/1,43		
2260	1,50/1,72 1,58/1,72	1,080 1,134	3,38 3,56
2370	2,53/2,01 2,61/2,01	1,096 1,130	3,29 3,37

L'ensemble de ces résultats fournit une valeur moyenne de V_{KOH} égale à (3,40 $\pm$ 0,13) eV ou, exprimée en kcal/mole, ΔH_{III} = (78$\pm$3), que l'on va tenter de confirmer en opérant à partir des flammes à la richesse 0,80.

Par une technique opératoire identique à celle présentée précédemment, on vérifie également sur les plasmas relatifs aux flammes de richesse 0,80 la variation linéaire entre l'atténuation A de l'onde

et la racine carrée du taux d'ensemencement (fig. 14). Le tableau X consigne les résultats reproduits sur cette figure.

Dans le tableau XII, on a consigné les valeurs de V_{KOH} déduites à partir des pentes expérimentales des droites A = f(I) et $A = f\left(\sqrt{p(K_o)}\right)$ après avoir reporté auparavant dans le tableau XI les valeurs calculées des rapports $(1+\Phi')^{1/2}_{2125} / (1+\Phi')^{1/2}_{2270}$ et $(1+\Phi')^{1/2}_{2125} / (1+\Phi')^{1/2}_{2325}$ pour diverses énergies de dissociation arbitraires de KOH.

TABLEAU X

T (°K)	A (db)	ΔP (g/h)	$p(K_o).10^5$ (atm.)	$\sqrt{p(K_o)}.10^3$ ($atm^{1/2}$)
2125	0,78	0,164	3,72	6,10
	0,79	0,172	3,90	6,25
	0,90	0,265	6,02	7,75
2270	0,95	0,064	1,09	3,30
	1,60	0,185	3,12	5,60
	1,81	0,222	3,75	6,10
2325	0,96	0,048	0,67	2,60
	1,22	0,081	1,12	3,35
	1,64	0,138	1,93	4,40
	1,80	0,186	2,59	5,10

TABLEAU XI

V_{KOH} (eV)	$(1+\Phi')^{1/2}_{2125} / (1+\Phi')^{1/2}_{2270}$	$(1+\Phi')^{1/2}_{2125} / (1+\Phi')^{1/2}_{2325}$
0	1,000	1,000
3	1,029	1,035
3,5	1,245	1,318
4	1,511	1,718

TABLEAU XII

T (°K)	$I / \sqrt{p(K_o)}$	$(1+\Phi')^{1/2}_{2125} / (1+\Phi')^{1/2}_{T}$	V_{KOH} (eV)
2125	0,48/1,24		
2270	1,15/1,60	1,110	3,20
	1,19/1,60	1,150	3,30
2325	1,45/1,76	1,065	3,08
	1,49/1,76	1,094	3,14

L'ensemble de ces derniers résultats donne une valeur moyenne de V_{KOH} égale à (3,20 $\pm$ 0,10) eV ou ΔH_{III} =(74 $\pm$ 2,5) kcal/mole.

En résumé, on peut constater que la valeur de V_{KOH} est déduite avec une précision d'environ 4 % pour chaque série de mesure et que la marge d'erreur sur le résultat final est relativement satisfaisante : on retiendra en effet (76 $\pm$ 2) kcal/mole pour l'énergie de

dissociation de KOH en K et OH. Cette valeur est proche de celle déterminée très récemment par JENSEN et PADLEY (81 ± 2 kcal/mole) (26), mais sensiblement inférieure à certaines autres relevées dans la littérature : 87,5 ± 3(28), 86 ± 1(34), 84(23) en kcal/mole.

En conclusion, on fera remarquer qu'une application particulièrement intéressante de cette donnée expérimentale concerne la détermination de l'énergie rayonnée par le potassium dans les gaz ensemencés en cet élément, car elle est fonction de la quantité d'alcalin libre. Or, au cours de travaux effectués en vue de chiffrer le flux de rayonnement thermique du potassium dans les gaz utilisés en magnétohydrodynamique, on a pu vérifier que c'est par application de la valeur de V_{KOH} proposée dans cette étude que l'accord le plus satisfaisant était obtenu entre les résultats théoriques et les observations expérimentales (35).

IV. FREQUENCE DE COLLISION DES ELECTRONS.

Lors de la détermination de l'affinité électronique du radical OH, on se rappelle que certaines hypothèses avaient dû être avancées quant à la valeur de la fréquence de collision des électrons et de sa variation avec la température, mais que leur formulation n'avait eu d'ailleurs qu'une faible incidence sur le résultat final. Connaissant maintenant la valeur des termes $(1+\phi)$ et $(1+\phi')$ relatifs aux différents plasmas utilisés, on peut justifier a posteriori la validité de ces hypothèses et montrer en particulier que la valeur de Z_e se situe probablement entre 2,00 et $2{,}30.10^{II}\,sec^{-I}$ dans le domaine de température et de taux d'ensemencement envisagés. En effet, dans la relation (33) qui relie l'atténuation moyenne de l'onde au taux d'ensemencement moyen, tous les paramètres sont connus à l'exception du terme $(Z_e/\omega^2 + Z_e^2)$:

$$A = 0{,}461\, \ell\, \frac{Z_e}{\omega^2 + Z_e^2}\, \frac{\sqrt{K_I}}{(1+\phi)^{1/2}(1+\phi')^{1/2}} \sqrt{\frac{n_0 T_0}{T}}\, \sqrt{p(K_0)} \qquad (33)$$

Comme cette expression a constitué l'une des équations de base pour la détermination de l'affinité électronique du radical OH et de l'énergie de dissociation de KOH et que, en raison même des erreurs d'expérience inévitables, la reproductibilité de ces dernières valeurs n'est pas absolument parfaite entre les différents types de plasmas, il semble que la manière la plus rationnelle de procéder pour déduire les valeurs les plus significatives des fréquences de collision des électrons soit la suivante : pour une température et une richesse données on calcule la valeur de Z_e à partir de la pente moyenne des droites $A = f\left(\sqrt{p(K_0)}\right)$ (fig. 13 et 14) en remplaçant les termes $(1+\varphi)^{1/2}$ et $(1+\varphi')^{1/2}$ par leurs valeurs numériques correspondant respectivement à une affinité électronique du radical OH de 2,13 eV et une énergie de dissociation de KOH de 3,30 eV; en adoptant ensuite comme loi de variation pour Z_e en fonction de la température la loi en $T^{-I/2}$, qui est la plus probable, on déduit les valeurs de Z_e pour les deux autres températures. Ainsi, pour chaque température à une richesse donnée, la valeur de Z_e résultante représente la moyenne de trois valeurs.

Dans le cas des plasmas relatifs aux flammes à la richesse I,00, pour lesquels l'épaisseur l a une valeur proche de 28 mm (fig.6), les valeurs moyennes de Z_e pour les trois températures considérées sont les suivantes : $2,27.10^{II}\,sec^{-I}$ à 2145°K, $2,21.10^{II}\,sec^{-I}$ à 2260°K et $2,16.10^{II}\,sec^{-I}$ à 2370°K. De même, avec les trois plasmas relatifs aux flammes à la richesse 0,80, pour lesquels on a déterminé une épaisseur voisine de 24mm, les valeurs moyennes de Z_e sont les suivantes : $2,17.10^{II}\,sec^{-I}$ à 2125°K, $2,10.10^{II}\,sec^{-I}$ à 2270°K et $2,08.10^{II}\,sec^{-I}$ à 2325°K. Comme la composition des gaz n'est pas très sensiblement différente dans le cas de la flamme à richesse I,00 de température égale à 2260°K d'une part et dans le cas de celle à richesse 0,80 de température égale à 2270°K d'autre part, on peut considérer que la valeur moyenne de Z_e à ces deux températures est voisine de $2,17.10^{II}\,sec^{-I}$. Dès lors, pour

les gaz de combustion des six flammes envisagées, on obtient les valeurs suivantes pour la fréquence de collision des électrons : $2,24.10^{11}sec^{-1}$ à 2125°K, $2,23.10^{11}sec^{-1}$ à 2145°K, $2,17.10^{11}sec^{-1}$ à 2260 et 2270°K, $2,15.10^{11}sec^{-1}$ à 2325°K et $2,12.10^{11}sec^{-1}$ à 2370°K. On peut remarquer que ces résultats sont sensiblement conformes aux prévisions et qu'en conséquence les valeurs expérimentales du taux d'ensemencement sont déterminées avec une précision relativement satisfaisante.

CHAPITRE III.

IONISATION CHIMIQUE DANS LA ZONE DE REACTION.

Le phénomène de chimionisation fait apparaître dans la zone de réaction de la plupart des flammes une concentration en espèces chargées qui est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle que fournirait un calcul basé sur l'équilibre thermodynamique, même en tenant compte de la présence anormalement élevée des radicaux ou atomes qui sont responsables de la propagation des réactions en chaîne. En effet le degré d'ionisation, défini par le rapport du nombre d'ions positifs au nombre de molécules neutres, peut atteindre dans la zone de réaction des flammes d'hydrocarbures en particulier une valeur d'environ 10^{-6}, dont il serait impossible de rendre compte par application de la loi de SAHA (équations 25 et 25a du chapitre II) car cela exigerait soit une température de flamme beaucoup plus élevée que celle observée, soit la présence d'espèces dont les concentrations et les potentiels d'ionisation seraient tout à fait injustifiables. On fera remarquer que le degré d'ionisation peut être déterminé expérimentalement à l'aide de diverses techniques parmi lesquelles on retiendra essentiellement la méthode des sondes et la méthode de la conductivité (I).

L'origine chimique des ions n'étant ainsi plus contestée actuellement, leur identification s'avère indispensable pour tenter une explication de leur mécanisme de formation. Les premières recherches ont porté sur la nature des ions positifs et, dans un premier paragraphe, on présentera les résultats d'identification de ces ions obtenus dans

quelques flammes d'hydrocarbure. Le second paragraphe traitera du problème de la détection d'ions négatifs qui n'avait pas jusqu'alors été examiné car il semblait bien admis que le rôle de porteurs de charge négative dans la flamme était dévolu aux seuls électrons. Enfin, on terminera en rapportant quelques données sur la nature de certains produits intermédiaires que l'on a pu mettre indirectement en évidence en les ionisant par les électrons même de la flamme.

I. IDENTIFICATION DES IONS POSITIFS*

Depuis la date à laquelle cette partie de l'étude a été réalisée, les travaux d'identification des ions positifs se sont poursuivis tant à Louvain et Cambridge qu'aux Etats-Unis, à l'aide d'appareillages sans cesse perfectionnés. Si entre nos résultats et ceux obtenus postérieurement dans ces différents laboratoires, l'accord n'est pas toujours entier quant à l'apparition de certains ions, il importe néanmoins de remarquer que l'identité des ions les plus abondants s'est confirmée et que leur présence permet de dégager quelques conclusions générales et de mettre en lumière certains processus particulièrement efficaces.

A l'aide du spectromètre de masse décrit dans le chapitre I et avec la distribution de potentiel entre les différentes lentilles indiquée sur la figure 4B, on a pu déceler la présence d'un certain nombre d'ions positifs produits dans la combustion sous pression atmosphérique d'un mélange, en composition stoechiométrique, d'hydrocarbure, d'oxygène et d'azote; les trois hydrocarbures étudiés (méthane, néopentane et acétylène) ont été choisis à dessein de structure sensiblement

---

* Cette partie de l'étude a été réalisée en collaboration avec J.N.BERTRAND (20

différente. Les résultats sont consignés dans les tableaux XIII, XIV et XV où les ions sont disposés par ordre d'intensité décroissante; dans quelques cas, deux formules possibles sont proposées pour la masse identifiée, la première nous paraissant cependant la plus probable.

On remarque que dans tous les cas l'ion le plus abondant est l'ion H_3O^+ ; dans la flamme de méthane par exemple, sa concentration correspond approximativement à 70 % de la concentration totale des ions. D'autre part, en faisant varier la distance entre le brûleur et l'orifice d'extraction, on peut relever qualitativement et relativement la concentration des différents ions en fonction de la distance de prélèvement (fig. I5). Sans attacher une signification absolue à ces profils en raison principalement de l'absence de corrélation entre la position du brûleur et la région du gaz soumis à l'analyse, on constate néanmoins que le maximum de concentration pour l'ion H_3O^+ se trouve en aval par rapport à celui des autres ions. Comme aucune réaction élémentaire simple de chimionisation n'est suffisamment exothermique pour produire H_3O^+, on est amené à supposer qu'il se forme aux dépens d'autres ions, par un processus de transfert de proton avec la molécule d'eau, dont on connaît la valeur élevée de la proto-affinité (I66 kcal/mole) :

$$RH^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + R$$

où RH+ représente un ion quelconque qui contient au moins un atome d'hydrogène. D'une manière générale, chaque fois que les molécules d'eau sont présentes dans les produits de combustion des flammes d'hydrocarbure, ou de la majorité des composés organiques oxygénés, l'ion le plus abondant est l'ion H_3O^+. Le fait d'invoquer un tel mécanisme de transfert de proton est confirmé par des observations complémentaires. En effet, dès que de faibles pourcentages de NH_3, HCN ou HCl sont ajoutés en additifs dans le mélange initial d'hydrocarbure et d'air, ou bien formés

TABLEAU XIII

Ions positifs identifiés
dans la flamme stoechiométrique
de CH_4/O_2 diluée avec 50 % N_2.

MASSE	ION	MASSE	ION
19	H_3O^+	37	$H_5O_2^+$
29	CHO^+		C_3H^+
43	$C_2H_3O^+$	38	$H_4O_2^+$
15	CH_3^+		$C_3H_2^+$
39	$C_3H_3^+$	14	CH_2^+
31	CH_3O^+	13	CH^+
18	H_2O^+	12	C^+
33	CH_5O^+	46	$CH_2O_2^+$
	HO_2^+	48	$CH_4O_2^+$

TABLEAU XIV

Ions positifs identifiés
dans la flamme stoechiométrique
de $(CH_3)_4 C/O_2$ diluée avec 54% N_2.

MASSE	ION	MASSE	ION
19	H_3O^+	14	CH_2^+
39	$C_3H_3^+$	43	$C_2H_3O^+$
38	$H_4O_2^+$	13	CH^+
	$C_3H_2^+$	24	C_2^+
37	$H_5O_2^+$	18	H_2O^+
	C_3H^+	49	$CH_5O_2^+$
26	$C_2H_2^+$		C_4H^+
25	C_2H^+	53	C_3HO^+
15	CH_3^+		$C_4H_5^+$
28	H_2CN^+	12	C^+
	CO^+	29	CHO^+

TABLEAU XV

Ions positifs identifiés
dans la flamme stoechiométrique
de C_2H_2/O_2 diluée avec 75 % N_2

MASSE	ION	MASSE	ION
19	H_3O^+	14	CH_2^+
39	$C_3H_3^+$	13	CH^+
37	$H_5O_2^+$	43	$C_2H_3O^+$
	C_3H^+	24	C_2^+
38	$H_4O_2^+$	26	$C_2H_2^+$
	$C_3H_2^+$	27	$C_2H_3^+$
15	CH_3^+	12	C^+
18	H_2O^+	49	$CH_5O_2^+$
29	CHO^+		C_4H^+
25	C_2H^+		

au cours de la réaction, on relève l'apparition des ions NH_4^+, H_2CN^+ ou H_2Cl^+ respectivement, suivant le schéma réactionnel par exemple, parallèle au précédent :

$$RH^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + R$$

A certaines autres espèces positivement chargées, on peut attribuer la formule générale $C_xH_yO_z^+$. Certaines pourraient être formées également par une réaction de transfert de proton :

$$RH^+ + CH_2O \longrightarrow CH_3O^+ + R$$

$$RH^+ + CH_2CO \longrightarrow C_2H_3O^+ + R$$

L'écriture de ces réactions implique la présence de formaldéhyde et de cétène; cette dernière espèce serait formée dans la flamme par une réaction d'association entre l'oxygène atomique et la molécule d'acétylène (71)(72) :

$$C_2H_2 + O \longrightarrow CH_2CO$$

On justifiera d'ailleurs dans le paragraphe III la présence de formaldéhyde et d'acétylène comme produits intermédiaires dans les réactions d'oxydation des hydrocarbures.

L'absence de l'ion CH_3O^+ dans les flammes de néopentane et d'acétylène n'est qu'apparente; en effet, on détecte dans ces dernières l'ion $CH_5O_2^+$, qui représente probablement la forme hydratée de CH_3O^+ ($CH_3O^+ . H_2O$). La formation de ce dernier est sans doute liée à la conception même du dispositif de prélèvement qui favorise la création d'ions hydratés par la seule détente du gaz (36). C'est sans doute ainsi qu'il faut interpréter également l'origine de l'ion $H_5O_2^+$ ($H_3O^+ . H_2O$), relevé en concentration importante par d'autres expérimentateurs (37), et peut-être aussi celle de l'ion de masse

36 ($H_2O^+ .H_2O$). La présence de l'ion CH_5O^+ dans la flamme de méthane est encore un exemple de réaction de transfert de proton sur la molécule de méthanol :

$$RH^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_5O^+ + R$$

On relève également dans toutes les flammes l'ion CHO^+; comme on le verra ultérieurement, il semble qu'il puisse s'agir d'un ion primaire réellement formé dans une réaction de chimionisation. Sa concentration relativement faible en général s'expliquerait par une réaction rapide de transfert de proton suivant le processus :

$$CHO^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + CO \qquad \Delta H = -50 \text{ kcal/mole}$$

L'enthalpie de cette réaction, comme celles qui suivront dans le texte, sont calculées à l'aide des données thermodynamiques relevées dans la littérature et rassemblées dans l'Appendice. Il convient de souligner que certaines divergences subsistent sur la valeur à attribuer à la chaleur de formation de certains ions, en particulier à celle de CHO^+ puisqu'on relève 203 kcal/mole (38) et 222 kcal/mole (39); on adoptera toutefois cette dernière valeur qui apparaît le plus souvent recommandée (37).

Enfin, un certain nombre d'ions correspond à la formule générale $C_xH_y^+$. A la suite de travaux postérieurs à cette étude, il semblerait que certains d'entre eux soient formés dans la chambre d'extraction; ainsi, dans le cas de la flamme de méthane (40), les ions C^+, CH^+ et CH_2^+ prendraient naissance à la suite de réactions entre ions et molécules; ces processus, bien qu'endothermiques, bénéficieraient d'une certaine activation due à l'accélération de l'ion par le champ électrique; on remarquera d'ailleurs que ces ions apparaissent dans cette flamme avec une intensité très faible.

Parmi les espèces positivement chargées de structure $C_xH_y^+$, celle de masse 39 ($C_3H_3^+$) semble jouir d'une stabilité particulière, et elle a à cet égard été détectée en concentration élevée par tous les expérimentateurs opérant sur des flammes de divers hydrocarbures brûlant sous pression atmosphérique (40)(4I) ou sous basse pression (37)(42). En outre sa concentration semble être d'autant plus élevée que le nombre d'atomes de carbone du combustible croît ou que la richesse du mélange augmente (fig. 15). Son mécanisme de formation suscite encore de nombreuses discussions et on présentera les différents schémas réactionnels qui ont été proposés pour illustrer la complexité que l'on rencontre pour interpréter la présence de certains ions :

- réaction d'association (43)

$$CH^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ \qquad \Delta H = -183 \text{ kcal/mole}$$

- réaction de transfert de proton (44)

$$H_3O^+ + C_3H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ + H_2O$$

- réactions de réarrangement (4I)(42)

$$CH_3O^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ + H_2O \qquad \Delta H = -15 \text{ kcal/mole}$$

$$C_2H_3O^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ + CO + H_2 \qquad \Delta H = +18 \text{ "}$$

- réaction de chimionisation (37)

$$CH^* + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ + e^- \qquad \Delta H \simeq +7 \text{ kcal/mole}$$

Ce dernier processus fait appel au radical excité CH^* pour assurer une thermicité acceptable de la réaction (l'énergie d'excitation de CH dans l'état $A^2\Delta$ est de 66 kcal/mole); il a été proposé pour interpréter la présence de $C_3H_3^+$ lors de l'oxydation de l'acétylène dans les tubes à

chocs (45); FONTIJN (46) l'a également suggéré comme l'un des mécanismes possibles de formation de $C_3H_3^+$ dans la réaction de l'acétylène avec l'oxygène atomique. A cette liste on pourrait encore ajouter la réaction suivante :

$$CH_3^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ + H_2 \quad \Delta H = -41 \text{ kcal/mole}$$

Il est en effet justifié de faire appel à l'ion CH_3^+ dont on relève la présence dans le spectrogramme des trois flammes étudiées et qui a été également identifié par d'autres expérimentateurs (41) (37). Si on exclut que CH_3^+ est formé dans la chambre d'extraction de l'appareillage, son origine est sans doute difficile à expliquer. On citera toutefois le schéma réactionnel suivant qui consiste en une dissociation de l'ion CH_5O^+ (81) :

$$CH_5O^+ \longrightarrow CH_3^+ + H_2O \qquad \Delta H = +63 \text{ kcal/mole}$$

Ce mécanisme a été proposé par certains auteurs pour interpréter la présence de l'ion CH_3^+ dans le cas où ils soumettaient du méthanol à un bombardement électronique sous pression relativement élevée (81). Bien qu'endothermique, CALCOTE considère ce mécanisme comme possible dans le cas des flammes (37) si on admet que l'énergie dégagée par la réaction de formation de CH_5O^+ est conservée par l'ion produit :

$$CHO^+ + CH_3OH \longrightarrow CH_5O^+ + CO \quad \Delta H = -64 \text{ kcal/mole}$$

D'une manière analogue, on aurait pour la réaction de formation de $C_3H_2^+$, qui participerait conjointement avec $H_4O_2^+$ au pic observé à la masse 38 :

$$CH_3^+ + C_2H \longrightarrow C_3H_2^+ + H_2$$

De même que celui qui met en jeu CH_3^+ et C_2H_2 pour former $C_3H_3^+$, ce dernier processus constitue encore un exemple de réaction de réarrangement, et plus particulièrement de réaction de transfert de CH^+, du même type que la suivante : $CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$, pour laquelle une valeur d'environ $10^{-9} cm^3/sec$ a été déduite expérimentalement pour sa constante de vitesse (47), valeur comparable à celle déterminée pour les processus de transfert de proton. On verra dans le paragraphe III qu'il nous sera possible indirectement de choisir parmi les différents mécanismes proposés pour la formation de $C_3H_3^+$ celui qui semble le plus probable.

Il est intéressant également de souligner l'efficacité des réactions d'échange de charge lorsque sont présentes dans la flamme des espèces à faible potentiel d'ionisation, telles que des traces de potassium par exemple :

$$RH^+ + K \rightarrow K^+ + RH$$

Il convient de noter enfin que les flammes de certains combustibles sont excessivement pauvres en ions : leur concentration est tellement faible qu'il est inutile dans ce cas d'invoquer le phénomène de chimionisation. Les couples combustible/oxygène suivants en sont des exemples (48) : H_2/O_2, $(H_2 + CO)/O_2$, CH_2O/O_2 et $HCOOH/O_2$. En comparant la structure de ces combustibles avec ceux dont la combustion avec l'oxygène produit des ions chimiques (CH_4, CH_3OH par exemple), on remarque que seules les molécules de combustible du second type contiennent un atome de carbone qui n'est pas engagé encore dans une double liaison avec l'oxygène. Il semble donc que l'énergie de 255 kcal/mole libérée par la formation du double lien C = O soit indispensable pour

provoquer la chimionisation, du moins dans le cas des combustibles organiques. En outre, il est bien évident que l'étape primaire du processus de chimionisation ne doit mettre en présence que des espèces de structure simple; en effet des molécules complexes possèdent un trop grand nombre de degrés de liberté sur lesquels se distribue facilement l'énergie dégagée par la réaction; ensuite même des molécules de structure aussi simple que le méthanol par exemple produisent des ions chimiques lorsqu'elles brûlent avec de l'oxygène. Enfin, en remarquant dans le tableau XIII que le spectre de masse des trois hydrocarbures considérés est très semblable, il apparaît probable que la nature du fragment de combustible mis en jeu dans l'acte primaire de chimionisation est identique dans les trois cas.

Sur la base de ces considérations, on peut sélectionner, dans le cas des flammes d'hydrocarbure, un certain nombre de processus énergétiquement possibles, c'est-à-dire requiérant une faible énergie d'activation, et faisant appel à deux espèces dont on relève la présence dans toutes ces flammes (49) : un fragment simple du combustible et une espèce oxydante telle que O_2,O ou même HO_2. En outre, sur la base de relations cinétiques, il semble bien admis maintenant que la contribution de radicaux excités tels que CH^* ou C_2^* (ces radicaux émettent fortement dans toutes les flammes d'hydrocarbures) est négligeable dans l'acte primaire de chimionisation (42) (49) (50), au moins dans le cas de flammes brûlant un mélange pauvre ou légèrement riche. Dès lors, deux réactions seulement apparaissent possibles, chacune mettant en jeu le radical CH avec soit l'oxygène atomique, soit l'oxygène moléculaire :

$$CH + O \longrightarrow CHO^+ + e^- \qquad \Delta H = + 20 \text{ kcal/mole}$$

$$CH + O_2 \longrightarrow CHO_2^+ + e^- \qquad \Delta H = + 23 \quad "$$

Ces deux réactions présentent sensiblement la même endothermicité et il apparaît difficile d'opter pour l'une ou l'autre d'autant plus que les ions formés correspondants transfèrent très rapidement leur proton à la molécule d'eau par exemple :

$$CHO^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + CO \qquad \Delta H = -50 \text{ kcal/mole}$$

$$CHO_2^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + CO_2 \qquad \Delta H = -62 \quad "$$

Cette dernière remarque permettrait de ne pas considérer comme fondamentale l'objection suivant laquelle l'ion CHO_2^+ n'a pas généralement été identifié. On peut d'ailleurs se rendre compte que la concentration stationnaire en ion primaire doit être relativement faible; en effet, en adoptant une valeur d'environ $10^{-9} cm^3/sec$, à la température moyenne du front de flamme (environ 2100°K), pour la constante de vitesse des réactions de transfert de proton (4I) (50)(51), et en supposant que la fraction molaire moyenne des molécules d'eau dans la zone de réaction est proche de 10^{-I}, on constate que quelques dizaines de collisions suffisent pour que l'ion primaire cède son proton; or une particule effectue environ 10^5 à 10^6 collisions pendant la traversée du front de flamme.

Certains travaux ont montré que la réaction de l'oxygène atomique avec l'acétylène et l'éthylène donnait naissance à une chimionisation (46)(52) et le processus : $CH + O \longrightarrow CHO^+ + e$ est proposé comme l'une des sources possibles d'ions chimiques. La grande majorité des auteurs semblent également opter définitivement pour ce même processus (51)(50)(41), mais aucune preuve n'est avancée pour éliminer la réaction $CH + O_2 \longrightarrow CHO_2^+ + e$. Il n'est d'ailleurs pas exclu que ces deux processus de chimionisation puissent prendre naissance simultanément dans le front de flamme.

En conclusion, il apparaît que l'acte primaire de chimionisation met en jeu l'atome (ou/et la molécule) d'oxygène et le radical CH de structure très simple issu d'une suite de réactions de dégradation de la molécule de combustible. Dans la flamme de méthane, sa formation pourrait provenir de l'attaque du radical CH_3 par l'oxygène atomique (53) :

$$CH_3 + O \longrightarrow CH + H_2O \qquad \Delta H = -8 \text{ kcal/mole}$$

Dans la flamme d'acétylène, les deux schémas suivants seraient susceptibles d'en expliquer la présence (45)(54)(55) :

$$C_2H + O_2 \longrightarrow CO_2 + CH \qquad \Delta H = -74 \text{ kcal/mole}$$

$$C_2H + O \longrightarrow CO + CH \qquad \Delta H = -65 \quad "$$

L'ion primaire cèderait ensuite très rapidement son proton à la molécule d'eau pour former l'ion H_3O^+. Un certain nombre de processus du même type rendrait compte de la présence d'ions tels que CH_3O^+ par exemple :

$$CH_2O + H_3O^+ \longrightarrow CH_3O^+ + H_2O \qquad \Delta H = +3 \text{ kcal/mole}$$

$$CH_2O + CHO^+ \longrightarrow CH_3O^+ + CO \qquad \Delta H = -47 \quad "$$

$$CH_2O + CHO_2^+ \longrightarrow CH_3O^+ + CO_2 \qquad \Delta H = -59 \quad "$$

auxquels on pourrait ajouter des réactions d'oxydation du type (37)(40):

$$C_2H_3O^+ + O \longrightarrow CH_3O^+ + CO \qquad \Delta H = -84 \text{ kcal/mole}$$

$$C_2H_3O^+ + O_2 \longrightarrow CH_3O^+ + CO_2 \qquad \Delta H = -93 \quad "$$

Si cette étude a permis de dégager quelques conclusions intéressantes, il est évident que l'élucidation complète des mécanismes de formation pour l'ensemble des ions relevés dans le spectre nécessite encore de nombreux travaux et la mise au point d'appareillages soigneusement adaptés pour l'obtention quantitative des profils d'ions. De telles études se poursuivent actuellement à Louvain avec succès.

II. IDENTIFICATION DES IONS NEGATIFS.

A la suite de mesures expérimentales de mobilité des espèces négativement chargées, supérieures de trois ordres de grandeur environ à celle des ions positifs (56)(57), les auteurs concluaient en l'absence totale d'ions négatifs dans la flamme (57)(58). Cette conclusion semble toutefois un peu hâtive; en effet, si n_e et n_- représentent respectivement la concentration en électrons et en ions négatifs et si μ_e et μ_- désignent les mobilités correspondantes, la mobilité apparente des espèces négativement chargées est telle que :

$$(\mu_-)_{app.} \doteq \mu_e \frac{n_e}{n_+} + \mu_- \frac{n_-}{n_+}$$

où n_+ est la concentration en ions positifs ($n_+ = n_e + n_-$). Comme les valeurs de μ_- et de μ_+ sont faibles [de I à IO $cm^2.sec^{-1}.volt^{-1}$ (56)(57)] comparées à celle de μ_e [de l'ordre de 5000 $cm^2.sec^{-I}.volt^{-I}$ (57)(29)(30)], on remarque que $(\mu_-)_{app.}$ sera toujours très supérieur à μ_+, même si la concentration en ions négatifs est comparable à celle en électrons.

D'autre part, on sait que certaines espèces présentes dans la flamme sont avides d'électrons, comme par exemple le radical OH pour lequel on a déterminé expérimentalement dans le chapitre II une valeur

de l'affinité électronique égale à 2,I3 eV. Dès lors le problème de la détection d'ions négatifs dans les flammes n'apparaît pas dénué de tout fondement et il méritait d'être examiné (59).

L'appareillage est identique à celui qui nous a permis l'identification des ions positifs. La seule modification concerne évidemment l'inversion de polarité du champ électrique d'une part et de la direction du vecteur induction du champ magnétique d'autre part. Il s'est avéré en outre que la meilleure distribution du potentiel entre les différentes lentilles est sensiblement la même que celle, au signe près, mentionnée sur la figure 4B.

Dans les tableaux XVI, XVII et XVIII sont disposés par ordre d'intensité décroissante les ions négatifs identifiés dans la combustion sous pression atmosphérique d'un mélange, en composition stoechiométrique, d'hydrocarbure (méthane, néopentane, acétylène), d'oxygène et d'azote. Le nombre d'atomes d'hydrogène des quatre ions les plus abondants de la flamme d'acétylène a été vérifié en brûlant de l'acétylène deutéré à 100 %; dans quelques cas toutefois, plusieurs formules possibles sont proposées pour la masse identifiée.

TABLEAU XVI

Ions négatifs identifiés
dans la flamme stoechiométrique
de CH_4/O_2 diluée avec 50 % N_2

MASSE	ION	MASSE	ION
17	OH^-	63	$CO_3H_3^-$
16	O^-		$C_5H_3^-$
15	CH_3^-	46	$CO_2H_2^-$
62	$CO_3H_2^-$	32	O_2^-
	$C_2O_2H_6^-$	43	$C_2OH_3^-$
	$C_5H_2^-$		$HCNO^-$

TABLEAU XVII

Ions négatifs identifiés
dans la flamme stoechiométrique
de $(CH_3)_4$ C/O_2 diluée avec 51 % N_2

MASSE	ION	MASSE	ION
62	$CO_3H_2^-$	42	$C_2OH_2^-$
	$C_2O_2H_6^-$		$C_3H_6^-$
	$C_5H_2^-$	26	CN^-
			$C_2H_2^-$
46	$CO_2H_2^-$	47	$CO_2H_3^-$
63	$CO_3H_3^-$		
	$C_5H_3^-$	43	$C_2OH_3^-$
25	C_2H^-		$HCNO^-$
17	OH^-	16	O^-
32	O_2^-	50	$O_3H_2^-$
			$C_4H_2^-$

TABLEAU XVIII

Ions négatifs identifiés dans la flamme stoechiométrique de C_2H_2/O_2 diluée avec 70% N_2

MASSE	ION	MASSE	ION
* 25	C_2H^-	32	O_2^-
* 46	$CO_2H_2^-$	63	$CO_3H_3^-$
* 43	$C_2OH_3^-$		$C_5H_3^-$
	$HCNO^-$	17	OH^-
* 42	$C_2OH_2^-$	41	C_2OH^-
	$C_3H_6^-$		$C_3H_5^-$
62	$CO_3H_2^-$	60	$C_2O_2H_4^-$
	$C_2O_2H_6^-$		C_5^-
	$C_5H_2^-$		
		26	CN^-
			$C_2H_2^-$
		24	C_2^-

Aux alentours de la masse 75, deux ions de faible intensité ont été observés; ils diffèrent de deux unités de masse.

Le nombre d'atomes d'hydrogène des ions précédés d'une astérisque a été vérifié en brûlant de l'acétylène deutéré à 100%.

Avant de discuter de la formation des différents ions négatifs détectés, il importe de signaler que l'ordre de grandeur de l'intensité totale des ions négatifs est comparable à celle des ions positifs. Cette observation indique donc que la concentration en ions négatifs dans la flamme pourrait être comparable à celle des électrons libres, à condition d'une part que la perte en ions dans le dispositif d'analyse soit indépendant de la charge et d'autre part que les ions négatifs qui viennent frapper le collecteur soient réellement extraits de la flamme et non pas créés dans l'appareillage. A cet égard, on pourrait craindre en particulier que le dispositif de prélèvement favorise l'attachement des électrons sur certaines espèces neutres privilégiées au cours de réactions parasites analogues à celles qui donneraient naissance à certains ions positifs hydratés; mais comme on a vu dans le paragraphe précédent que la concentration de ces derniers était peu importante , il semble que la probabilité de telles réactions parasites devrait être également relativement faible dans l'étude présente. D'autre part, le fait d'opérer avec un diamètre d'orifice d'extraction suffisamment large devrait rendre négligeable l'influence d'une couche limite froide (60). On fera d'ailleurs remarquer que CALCOTE a mesuré, par la technique des sondes, une concentration en électrons très inférieure à celle en ions positifs dans la zone de réaction des flammes d'hydrocarbure brûlant sous pression atmosphérique ou sous faible pression (37)(44).

A la vue des tableaux, on constate une grande diversité des ions négatifs détectés : à côté d'ions de masse relativement faible on relève la présence d'ions de masse relativement élevée. Ceci semblerait indiquer que deux types de processus prennent naissance : l'un serait un attachement d'électrons sur certaines espèces neutres de structure relativement simple et l'autre une réaction d'association entre un ion négatif déjà formé et certaines molécules privilégiées.

Il semble exclu en effet d'admettre qu'un (ou plusieurs) ion négatif puisse naître à la suite de véritables processus de chimionisation; d'un point de vue énergétique, le seul mécanisme qui pourrait éventuellement être proposé fait appel aux radicaux CH et HO_2 (37) (58) :

$$CH + HO_2 \longrightarrow CHO^+ + OH^- \qquad \Delta H = + 30 \text{ kcal/mole}$$

mais il ne semble pas qu'il puisse rendre compte à lui seul de la concentration observée en ions négatifs en raison de la valeur encore trop élevée de son endothermicité et de la teneur probablement faible en radical HO_2.

Il ressort également de l'examen des tableaux que l'identité des ions dépend peu de l'hydrocarbure utilisé, laissant supposer que sont présents dans toutes les flammes les mêmes produits ou intermédiaires de réactions.

La présence des ions OH^-, O^- et O_2^- illustre le processus de simple attachement d'électrons, puisque l'on sait par ailleurs que les espèces neutres correspondantes ont une affinité électronique relativement élevée :

$$e + OH + M \longrightarrow OH^- + M \qquad \Delta H = - 49 \text{ kcal/mole}$$

$$e + O + M \longrightarrow O^- + M \qquad \Delta H = - 34 \quad "$$

$$e + O_2 + M \longrightarrow O_2^- + M \qquad \Delta H = - 10 \quad "$$

Il semble indispensable d'invoquer, dans la majorité des cas, la participation d'un troisième corps M pour dissiper l'énergie dégagée par la réaction. On fera remarquer que la valeur de l'affinité électronique de certaines espèces est encore inconnue et que, pour un certain nombre de celles qui ont fait l'objet de telles déterminations expérimentales, les valeurs disponibles dans la littérature peuvent parfois diverger

assez fortement. On consultera à cet effet les données consignées dans l'Appendice; on a souligné les valeurs qui nous apparaissent les plus probables et qui sont en général le plus fréquemment recommandées.

On pourrait imaginer également que les ions précédemment cités puissent se former par des réactions d'attachement électronique de type dissociatif, telles que la suivante par exemple :

$$e + H_2O \longrightarrow OH^- + H \qquad \Delta H = + 70 \text{ kcal/mole}$$

Toutefois les valeurs généralement élevées de leur endothermicité rendent ces processus très improbables.

Parmi les ions de structure simple, il est intéressant de relever la présence de C_2H^- qui est l'espèce ionique la plus abondante dans la flamme d'acétylène où son intensité est environ six fois plus élevée que celle de l'ion OH^- tandis qu'elle lui est comparable dans la flamme stoechiométrique de néopentane. Son identification n'est cependant pas surprenante car la structure du radical C_2H est isoélectronique avec celle du radical CN, lequel est très avide d'électrons. Récemment d'ailleurs, une valeur de 62,5 kcal/mole (2,72 eV) a été proposée pour l'affinité électronique de C_2H (6I). En considérant comme très improbable un processus d'attachement électronique de type dissociatif (la réaction $e + C_2H_2 \longrightarrow C_2H^- + H$ est en effet endothermique de 58,5 kcal/mole), la formation de C_2H^- serait alors due au schéma réactionnel suivant :

$$e + C_2H + M \longrightarrow C_2H^- + M \qquad \Delta H = 62,5 \text{ kcal/mole}$$

On sait en effet que le radical C_2H intervient dans le mécanisme d'oxydation de l'acétylène et que ses deux processus de formation sont (54) :

$$C_2H_2 + OH \longrightarrow C_2H + H_2O \qquad \Delta H = + 2 \text{ kcal/mole}$$

$$C_2H_2 + O \longrightarrow C_2H + OH \qquad \Delta H = + 1 \quad "$$

On fera remarquer que l'ion C_2H^- a été identifié lorsque certains hydrocarbures, à l'exception du méthane, sont soumis à un bombardement d'électrons faiblement énergétiques (62); il a également été détecté en concentration relativement importante lors de l'identification d'ions négatifs produits dans la réaction entre l'acétylène et l'oxygène atomique sous faible pression (63) et dans la combustion sous pression atmosphérique d'un mélange d'hydrogène/oxygène/azote auquel a été ajoutée une faible quantité d'acétylène (64).

On note également la présence de l'ion CH_3^- dans la flamme de méthane où son intensité est environ cinq fois plus faible que celle de l'ion OH^- et moitié de celle de l'ion O^-. Certains auteurs ont proposé une valeur d'environ 25 kcal/mole (I,IO eV) pour l'affinité électronique du radical CH_3 (65)(66). Enfin, l'ion C_2^- a été détecté dans la flamme d'acétylène [l'électro affinité de C_2 est de I,8 eV (33)] de même qu'un ion à la masse 26 qui apparaît également dans celle de néopentane et qui pourrait consister en la superposition des ions $C_2H_2^-$ et CN^- [l'électro-affinité de CN est supérieure à 3 eV (33) (94)].

A côté de ces ions de structure relativement simple, dont on vient de voir que la formation peut s'expliquer de manière satisfaisante, l'examen des tableaux révèle encore la présence d'autres espèces négativement chargées de masses relativement plus élevées. Il semble raisonnable a priori d'admettre que le second type de processus, à savoir l'association entre un ion négatif de masse faible et une molécule neutre, soit responsable de la formation de tels ions. Par analogie avec les résultats obtenus lors de l'étude précédente (paragraphe I), leur présence serait sans doute liée à la conception du dispositif de prélèvement : de même que l'on détectait des ions positifs hydratés, comme par exemple $H_3O^+.H_2O$, de même semble-t-il logique de relever la

présence d'ions négatifs tels que $C_2H^-.H_2O$ (masse 43), $C_2^-.H_2O$ (masse 42), $C_2^-.(H_2O)_2$ (masse 60) ou encore $O_2^-.H_2O$ (masse 50). Il semblerait également qu'il faille invoquer la participation de la molécule de formaldéhyde pour rendre compte de la présence des ions de masse 46 ($O^-.CH_2O$), de masse 47 ($OH^-.CH_2O$) ou encore de masse 62 ($O_2^-.CH_2O$). On fera remarquer que les molécules d'eau et de formaldéhyde possèdent un moment dipolaire élevé, égal respectivement à I,84 et 2,20 debyes; cette propriété de l'espèce neutre semblerait ainsi rendre d'autant plus probable son association à un ion négatif, même si elle est présente en concentration relativement faible. Par cette interprétation, on pourrait également envisager la présence à la masse 43, conjointement avec $C_2H^-.H_2O$, de l'ion $O^-.HCN$, né de l'association entre O^- et la molécule d'acide cyanhydrique dont la valeur du moment dipolaire est très élevée et égale à 2,93 debyes. Cette réaction d'association ne semble pas improbable, d'autant que CN^- est sans doute présent à la masse 26 et que d'autre part l'ion positif H_2CN^+ a été détecté dans la flamme de néopentane et, par d'autres expérimentateurs, dans celle de méthane (40).

Si on admet l'existence de ces réactions parasites d'association, les ions correspondants ne devraient apparaître qu'en concentration relativement faible. Or, s'il en est bien ainsi dans le cas de la flamme de méthane où leur intensité ne représente que IO % environ de l'intensité totale en ions négatifs, leur importance est par contre comparable à celle des ions de masse faible dans les flammes de néopentane et d'acétylène. Cette observation semblerait indiquer que, dans le cas de ces deux dernières flammes au moins, d'autres mécanismes pourraient être responsables de la formation de certains des ions de masse élevée. En conséquence, leur structure pourrait être différente de celle proposée précédemment, ou, plus exactement, conjointement avec les ions nés des réactions d'association, seraient présents aux mêmes masses d'autres

types d'espèces négativement chargées, telles que par exemple les ions $C_5H_2^-$ et $C_5H_3^-$ respectivement aux masses 62 et 63. Il est d'ailleurs remarquable de constater que les ions qui apparaissent à ces deux masses sont parmi les plus abondants dans la flamme de néopentane. Le fait d'invoquer de tels ions hydrocarbonés est d'ailleurs en accord avec les observations faites par GREEN qui relève également la présence d'ions négatifs de masse élevée dans la combustion sous pression atmosphérique d'un mélange d'hydrogène/oxygène/azote auquel étaient additionnées de faibles quantités d'acétylène (64). Cet auteur suggère que les ions du type $C_nH_m^-$ se forment dans le front de flamme même et qu'ils pourraient naître à partir de processus invoquant en particulier des espèces polyacétyléniques. A cet égard, on fera remarquer que certains expérimentateurs ont pu mettre en évidence dans la zone de réaction de flammes d'hydrocarbure/air la présence de composés hydrocarbonés non saturés pouvant renfermer plus d'atomes de carbone que la molécule de combustible elle-même, et dont les concentrations augmentent évidemment avec la richesse du mélange (67). En outre, PAGE estime (68) que des espèces du type C_nH_2 et C_nH_3 possèdent probablement une affinité électronique élevée qui serait supérieure à celle du radical OH; on remarquera d'ailleurs dans l'étude présente que l'intensité de l'ion OH^- est relativement faible dans les flammes de néopentane et d'acétylène, tandis qu'elle représente 50 % de l'intensité totale en ions dans la flamme de méthane. PAGE propose pour les ions $C_nH_2^-$ et $C_nH_3^-$ une structure de type allénique (68) :

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C = C = C = C = \underline{C}$$

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup C = C = C = C = \underline{C} - H$$

mais une structure cyclique pourrait être également assignée.

Enfin, il convient de remarquer que des réactions d'échange de charge peuvent prendre naissance dans la flamme. Ainsi, en incorporant dans le mélange initial d'hydrocarbure/oxygène/azote des traces de chlore sous forme de chlorure de méthyle par exemple, on constate que tous les ions disparaissent au profit du seul ion négatif Cl^- [l'électro-affinité du chlore est proche de 3,80 eV (66) (69) (70)] ; on met d'ailleurs en évidence la présence des deux isotopes Cl^- (masse 35) et Cl^- (masse 37) dans le rapport d'intensité théorique de un à quatre.

En résumé, il apparaît que parmi les processus susceptibles de former des ions négatifs, le plus probable consiste en l'attachement direct d'un électron sur une espèce neutre X possédant une affinité électronique élevée :

$$e + X + M \xrightarrow{1} X^- + M$$

L'électron qui est invoqué dans cette réaction provient du (ou des) acte primaire de chimionisation qui prend naissance dans le front de flamme même. L'ion X^- ainsi formé peut éventuellement céder sa charge à une autre espèce P dont l'affinité électronique est supérieure à celle de X :

$$X^- + P \xrightarrow{2} P^- + X$$

L'attachement de l'électron peut aussi conduire à une dissociation de l'ion produit :

$$e + XY \xrightarrow{3} X^- + Y$$

mais, à l'inverse des deux réactions précédentes, elle nécessite en général une certaine énergie d'activation qui confère à ce processus une efficacité très réduite. On pourrait objecter cependant que cette dernière réaction se produit dans la chambre d'extraction de l'appareillage où les électrons sont accélérés entre les lentilles L_I et L_2 par un champ

électrique d'environ 8 volts (fig. 4B). Or, en réduisant ce potentiel accélérateur jusqu'à une valeur même nulle, on constate que l'intensité de tous les ions reste sensiblement constante. Cette observation est intéressante car elle confère aux processus I et 2 une probabilité accrue dans la flamme même. En effet, malgré le temps de séjour relativement long que passent les espèces chargées dans la région de l'appareillage où règne un vide médiocre, il apparaît cependant que c'est au sein de la flamme que les rencontres favorables sont les plus fréquentes, et il semble donc probable que les ions négatifs de masse faible sont formés dans la réaction de combustion. Quant aux ions de masse plus élevée, si certains sont produits dans le dispositif de prélèvement (ions d'association), ils ne représentent cependant qu'une faible fraction de l'intensité totale des ions détectés; si on admet alors que la majorité des ions lourds sont du type $C_nH_m^-$, on en concluera qu'eux aussi naissent très probablement dans le front de flamme même (64) à la suite de processus qu'il est encore prématuré d'avancer mais qui sont sans doute consécutifs aux réactions de polymérisation responsables de la formation de carbone dans les flammes (67). Toutefois, de même qu'HAYHURST et SUGDEN admettent la présence de l'ion positif hydraté $Na^+.H_2O$ dans la zone de réaction de flammes d'hydrogène/air ensemencées en sodium (74), de même certains auteurs estiment que des processus du type $O^- + CH_2O \longrightarrow O^-.CH_2O$ pourraient se produire dans la flamme même (73).

Si les considérations précédentes rendent probables la présence d'ions négatifs dans la zone de réaction même, il serait intéressant, en conclusion, d'estimer théoriquement la valeur de leur concentration et de la comparer avec celle des électrons. Rappelons que nous avons observé une intensité totale en ions négatifs du même ordre de grandeur que celle en ions positifs. Or, s'il apparaît justifié

d'admettre que ces derniers ont été réellement extraits du front de flamme, région où leur concentration est maximale (dans les gaz brûlés en effet ils disparaissent très rapidement par recombinaison), alors les ions négatifs identifiés doivent provenir également du front de flamme.

Soient n_+, n_- et n_e respectivement les concentrations moyennes en ions positifs, ions négatifs et électrons dans la zone de réaction que l'on assimilera, suivant la théorie de VAN TIGGELEN (75), à une région homogène où il n'existe par conséquent aucun gradient de concentration et où règne une température moyenne Tm, égale à : $T_o + 0{,}74\ (T_f - T_o)$, où T_o et T_f représentent respectivement la température ambiante et la température adiabatique de la flamme. Comme on l'a vu précédemment, deux réactions peuvent donner naissance aux ions négatifs :

$$e + X + M \xrightarrow{1} X^- + M$$

$$e + XY \xrightarrow{3} X^- + Y$$

tandis qu'ils peuvent disparaître par trois processus différents :

$$X^- + M \xrightarrow{4} e + X + M$$
$$X^- + Y \xrightarrow{5} e + XY$$
$$X^- + A^+ \xrightarrow{6} \text{recombinaison}$$

X représente un radical, un atome ou une molécule, XY une molécule et A^+ un ion positif quelconque. On négligera dans la suite les pertes en ions par diffusion, ce qui semble justifié quand on opère sur des flammes brûlant sous pression atmosphérique (79)(80).

Chacune des réactions précédentes est caractérisée par une constante de vitesse k_i. Malheureusement, peu de données sont actuellement disponibles dans la littérature concernant les constantes de

vitesse de réactions invoquant des espèces négativement chargées. Seules celles relatives aux processus I et 6 ont fait l'objet de déterminations expérimentales. A la suite des travaux de PACK et PHELPS (76) (77), on peut en effet estimer que la valeur de la constante k_I est proche de $3.10^{-30} cm^6.sec^{-1}$ à la température moyenne du front de flamme (2100°K environ pour la flamme de méthane étudiée). Quant à la valeur de k_6, correspondant au coefficient de recombinaison des ions positifs, elle est proche de $2.10^{-7} cm^3.sec^{-1}$ dans le cas des flammes d'hydrocarbure/air (37) (41) (40) (78), et elle semblerait indépendante de la pression et de la température (51); la valeur relativement élevée de cette dernière grandeur a généralement été interprétée comme significative d'une réaction de recombinaison dissociative entre électrons et ions du type :

$$H_3O^+ + e \longrightarrow H_2O + H \qquad \Delta H = - 146 \text{ kcal/mole}$$

mais elle semble également compatible avec un mécanisme de recombinaison entre ions qui serait aussi dissociatif, tel que le processus suivant par exemple :

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O \qquad \Delta H = - 216 \text{ kcal/mole}$$

qui pourrait intervenir parallèlement au précédent; ces deux processus de recombinaison prévaudraient tant dans la région des gaz brûlés que dans le front de flamme.

Les valeurs des autres constantes de vitesse peuvent seulement être estimées car on ne dispose d'aucune donnée expérimentale. Certains auteurs ont proposé comme raisonnable les valeurs suivantes des termes pré-exponentiels k_{oi} des constantes de vitesse des réactions 3,4 et 5 : $k_{o3} \simeq 10^{-8}$ $cm^3.sec^{-1}$ (64)(74), $k_{o4} \simeq 10^{-8}$ $cm^3.sec^{-1}$ (64) et $k_{o5} < 10^{-10} cm^3.sec^{-1}$ (64).

En régime stationnaire, on a l'égalité suivante :

$$k_1 n_e (X)(M) + k_3 n_e (XY) = k_4 n_- (M) + k_5 n_- (Y) + k_6 n_- n_+$$

où les termes entre parenthèses désignent des densités en espèces correspondantes.

Le rapport n_- / ne s'écrit :

$$\frac{n_-}{n_e} = \frac{k_1 (X)(M) + k_3 (XY)}{k_4 (M) + k_5 (Y) + k_6 n_+}$$

On raisonnera sur la flamme stoechiométrique de méthane diluée avec 50 % d'azote pour laquelle la température moyenne de la zone de réaction est d'environ 2100°K. On supposera en outre que sont uniquement présents les ions OH^- dont l'intensité représente, comme on l'a vu, 50 % de l'intensité totale des ions négatifs; dans ces conditions XY correspond à la molécule d'eau et Y à l'atome d'hydrogène. On admettra enfin que les énergies d'activation des réactions I,5 et 6 sont nulles (réactions très exothermiques) tandis que celles des processus 3 et 4 sont prises égales à leur endothermicité, correspondant respectivement à 70 et 49 kcal/mole; on remarque alors immédiatement que $k_3(XY)$ est négligeable devant $k_I(X)(M)$. D'autre part, la concentration moyenne en ions positifs n_+ peut être estimée à partir des données obtenues par VAN TIGGELEN et PEETERS (50) qui déterminent, pour cette flamme particulière, une vitesse de formation des ions égale à $3{,}8.10^{17}$ ions/cm^3.sec, à partir de laquelle nous pouvons déduire pour n_+ la valeur de $1{,}4\ 10^{12}$ ions/cm^3 $[n_+ = (3{,}8.10^{17}/2.10^{-7})^{1/2}]$. Sachant que la densité en espèces M est de 3.10^{18} cm^{-3}, l'identité précédente devient :

$$\frac{n_-}{n_e} = \frac{9.10^{-12}\ (X)}{3.10^5 + k_5\ (Y) + 2{,}8.10^5} = \frac{9.10^{-12}\ (X)}{k_5\ (Y) + 5{,}8.10^5}$$

En admettant raisonnablement que la fraction molaire en radicaux OH est proche de 10^{-2} et que la valeur du terme $k_5(Y)$ est voisine de 10^5 sec^{-1}, on remarque que le rapport n_-/n_e est approximativement égal à 0,5. Ainsi, si on suppose que les ions négatifs identifiés sont extraits du front de flamme, on constate à partir de quelques considérations théoriques que l'ordre de grandeur de leur concentration est comparable à celle des ions positifs, en accord avec nos observations expérimentales. Il est bien évident toutefois qu'une interprétation formelle approfondie ne sera possible qu'au prix d'une expérimentation complète concernant à la fois l'obtention quantitative des profils d'ions et la détermination des paramètres cinétiques relatifs aux processus invoquant des espèces négativement chargées.

III.- IDENTIFICATION DES IONS CREES PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE SUR LES ESPECES NEUTRES DE LA FLAMME.

Par bombardement électronique sur les particules neutres présentes dans la flamme et identification ultérieure par spectrométrie de masse des ions positifs ainsi crées, on est en droit d'attendre certains renseignements sur la nature des espèces produites au cours de la réaction de combustion, et ces données viendront compléter celles que l'on peut recueillir à l'aide d'autres techniques, telles que la spectroscopie par exemple. Une telle étude nous a semblé intéressante, bien qu'il soit évident toutefois qu'en raison de la grande variété des particules neutres présentes, on ne pourra éviter des réactions d'ionisation dissociative qui pourront rendre délicate l'interprétation des résultats, et qu'il soit probable en outre qu'une telle technique soit limitée à l'identification d'espèces moléculaires stables, même si certains auteurs aient espéré mettre ainsi en évidence des radicaux (82).

Généralement, quand on désire soumettre à un bombardement électronique un échantillon gazeux, on dispose d'une source d'électrons dans l'appareillage. L'originalité de la méthode que nous proposons ici consiste à faire appel aux électrons même de la flamme (83), qui sont formés, comme on l'a vu précédemment, dans la zone de réaction au cours de processus de chimionisation. L'appareillage est ainsi identique à celui qui nous a permis d'identifier les ions positifs et négatifs de la flamme, la seule modification concernant la distribution du potentiel entre les trois lentilles de la chambre d'extraction. Dans cette dernière, on a vu dans le chapitre I (Fig. 4 B) que l'optique électronique se compose d'une première lentille L_o, constituée par le brûleur, le disque rotatif et l'orifice d'extraction, d'une lentille annulaire L_I et d'une lentille-trou L_2 qui assure la séparation entre les chambres d'extraction et d'accélération. Pour attirer les seules espèces négativement chargées, on établit entre L_0 et L_I, distants de 1 cm environ, un champ électrique positif dont l'intensité est telle que les électrons puissent gagner suffisamment d'énergie pour réaliser des collisions inélastiques avec les espèces neutres. Pratiquement, on a fait varier la tension d'accélération des électrons entre 50 et 360 volts, tandis qu'entre L_I et L_2 on a maintenu un champ électrique négatif constant d'environ 10 volts/cm; les ions positifs se présentent ainsi faiblement accélérés à l'entrée de la chambre d'accélération. Dans cette dernière, on a recherché la distribution de potentiel entre les lentilles qui assure la meilleure focalisation de ces ions sur la fente d'entrée du tube analyseur. On fera remarquer que lorsque le potentiel d'accélération des électrons est inférieur à 25 volts environ, les ions positifs identifiés sont ceux qui sont extraits de la flamme même et qui ont été formés par chimionisation dans la zone de réaction. Pour des tensions entre L_0 et L_1 comprises entre 25 et 50

volts, aucun ion ne vient frapper le collecteur; ce n'est qu'au-delà de 50 volts qu'apparaissent de nouvelles espèces positivement chargées dont l'intensité croît lorsque la tension d'accélération des électrons augmente, pour atteindre une valeur sensiblement constante à partir de 300 volts environ; il convient de limiter à 400 volts la tension maximale pour éviter des décharges électriques entre les lentilles.

Les gaz soumis à l'analyse sont extraits de flammes brûlant, sous la pression atmosphérique, un mélange d'hydrocarbure (méthane, néopentane, acétylène), d'oxygène et d'azote, à la richesse un ou légèrement supérieure à un. Les ions positifs identifiés sont consignés dans les tableaux XIX à XXII où ils sont disposés par ordre d'intensité décroissante et où chaque colonne correspond à une tension particulière d'accélération des électrons. Dans certains cas, plusieurs formules possibles sont proposées pour la masse identifiée et il est probable d'ailleurs que les différents ions mentionnés correspondants apparaissent simultanément.

Avant de discuter des processus de formation de ces ions, il importe de préciser tout d'abord que la particule positivement chargée qui naît de la collision inélastique entre un électron et une espèce neutre ne possède qu'une très faible énergie cinétique puisque la majeure partie de l'énergie non utilisée dans la réaction est emportée par l'un des électrons (84). En conséquence, si cet ion positif vient finalement frapper le collecteur, c'est que d'une part il aura été formé au voisinage de la lentille L_1, ou encore dans l'espace compris entre L_1 et L_2 comme ce pourrait être le cas lorsque les électrons sont soumis à de fortes tensions accélératrices et que, d'autre part, il n'aura pas subi de collisions inélastiques avec une espèce neutre entre son lieu de formation et l'entrée de la chambre d'accélération; dans cette dernière en effet la pression est suffisamment faible (10^{-5} mmHg) pour que la probabilité de collisions puisse être considérée comme négligeable. En remarquant cependant que l'ion le plus abondant est toujours

l'ion H_3O^+, il apparaît que des réactions entre ions positifs et molécules peuvent prendre naissance dans la chambre d'extraction où règne une pression encore relativement élevée. La mise en évidence de tels ions "secondaires" devrait permettre de mettre en lumière certains processus entre ions et molécules particulièrement efficaces, et ainsi contribuer à l'étude de ce type particulier de réactions qui intéressent de nombreux laboratoires depuis ces dernières années.

En outre, l'examen des tableaux révèle que la nature des ions reste pratiquement inchangée lorsque la tension d'accélération des électrons varie entre 60 et 360 volts et que l'identité des ions les plus abondants est indépendante en général de la valeur de cette tension.

Enfin, il est important de faire remarquer que la séparation des ions suivant leur masse est bonne et qu'en particulier il n'a jamais été observé sur les enregistrements de pics diffus chevauchant plusieurs nombres de masse ou encore de pics apparaissant à des nombres de masse non entiers, ce qui permet de conclure en la stabilité des ions positifs identifiés, en particulier de ceux dont la structure est relativement complexe.

Parmi les ions communs identifiés à partir de toutes les flammes d'hydrocarbure, le plus important est l'ion H_3O^+ dont l'intensité représente dans les flammes stoechiométriques 50 à 55 % de l'intensité totale des ions. Sa formation est due à un processus de transfert de proton sur la molécule d'eau du type :

$$RH^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + R$$

où RH^+ est un ion quelconque renfermant au moins un atome d'hydrogène. L'intensité relativement faible observée généralement pour l'ion H_2O^+

TABLEAU XIX

Mélange stoechiométrique CH_4/O_2

$N_2/N_2 + O_2 + CH_4 = 0,50$

Tension d'accélération des électrons				
50 Volts	70 Volts	90 volts	160 volts	280 volts
H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+
CH_3^+	CH_3^+	CH_3^+	CH_3^+	CO^+, N_2^+, $C_2H_4^+$
O_2^+	O_2^+	O_2^+	O_2^+	O_2^+
COH^+, $C_2H_5^+$	COH^+, $C_2H_5^+$	COH^+, $C_2H_5^+$	COH^+, $C_2H_5^+$	CH_3^+
$C_2H_3^+$	$C_2H_3^+$	H_2O^+	H_2O^+	H_2O^+
CO^+, N_2^+, $C_2H_4^+$	CH_3O^+	CO^+, N_2^+, $C_2H_4^+$	CH_2^+, N^+	CH_2^+, N^+
	CH_2^+, N^+	CH_2^+, N^+	CH_3O^+	COH^+, C_2H_5
	H_2O^+	OH^+, CH_5^+	$C_2H_3^+$	CH_3O^+
	$CH_2O_2^+$	CH_2O^+	CH^+	$C_2H_3^+$
	CO_2^+	$C_2H_3^+$	O^+, CH_4^+	OH^+, CH_5^+
	CO^+, N_2^+, $C_2H_4^+$	CH_3O^+	$C_2H_2^+$	CH_2O^+
	CH^+	O^+, CH_4^+	CH_2O^+	O^+, CH_4^+
	O^+, CH_4^+	$C_2H_2^+$	OH^+, CH_5^+	CH^+
	OH^+, CH_5^+	CH^+	C^+	$C_2H_2^+$
	$C_2H_2^+$	C_2H^+	CHO_2^+	C^+
	CH_2O^+	CHO_2^+	C_2H^+	CO_2^+
	C_2H^+	CO_2^+	CO_2^+	C_2H^+
		C^+		C_2^+

TABLEAU XX

Mélange stoechiométrique néo C_5H_{12}/O_2		Mélange riche néo C_5H_{12}/O_2	
$N_2/N_2 + O_2 + \text{néo } C_5H_{12} = 0,51$		$N_2/N_2 + O_2 + \text{néo } C_5H_{12} = 0,44$	
Tension d'accélération des électrons : 330 volts		Tensions d'accélération des électrons : 330 volts.	
	suite		suite
H_3O^+	H_2O^+	H_3O^+	CO_2^+
$C_4H_9^+$	C_2H^+	COH^+ ; C_2H_5	$C_3H_3^+$
COH^+ ; $C_2H_5^+$	CH_2O^+	$C_4H_9^+$	C_2H^+
$C_3H_5^+$	$H_3O_2^+$	CO^+ ; N_2^+ ; $C_2H_4^+$	CHO_2^+
CO^+ ; N_2^+ ; $C_2H_4^+$	CH_2^+ ; N^+	$H_3O_2^+$	C_3H^+
$C_2H_2^+$	CH_3^+	O_2^+	$C_3H_2^+$
$C_3H_7^+$	C_2^+	$C_3H_5^+$	CH_2^+ ; N^+
$C_3H_3^+$	HO_2^+	CH_2O^+	CH_3^+
C_3H^+	C^+	CH_3O^+	$C_2O_2^+$
$C_2H_3^+$	CH^+	H_2O^+	C^+
$C_3H_2^+$	O^+	$C_3H_7^+$	CH^+
CH_3O^+	OH^+	$C_2H_2^+$	O^+
O_2^+	$C_2O_2^+$	$C_2H_3^+$	OH^+
	$C_4H_4^+$		

TABLEAU XXI

Mélange stoechiométrique C_2H_2/O_2

$N_2/N_2 + O_2 + C_2H_2 = 0,70$

Tension d'accélération des électrons			
60 volts	90 volts	160 volts	320 volts
H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+
H_2O^+	H_2O^+	COH^+, $C_2H_5^+$	H_2O^+
COH^+, $C_2H_5^+$	$C_2H_2^+$	$C_2H_2^+$	$C_2H_2^+$
O_2^+	COH^+, $C_2H_5^+$	O_2^+	CO^+, $C_2H_4^+$
CO^+, N_2^+, $C_2H_4^+$	CH_2^+, N^+	$C_2H_3^+$	COH^+, N_2^+, $C_2H_5^+$
CHO_2^+	O_2^+	CO^+, N_2^+, $C_2H_4^+$	CH_2^+, N^+
$CH_2O_2^+$	CO^+, N_2^+, $C_2H_4^+$	H_2O^+	O_2^+
$C_2H_2^+$	C_2H^+	CHO_2^+	$C_2H_3^+$
CH_2O^+	$C_2H_3^+$	CH_2^+, N^+2	CHO_2^+
	CHO_2^+	C_2H^+	CH_2O^+
	$C_4H_2^+$	CH_2O^+	OH^+
	O^+	$C_4H_2^+$	O^+
	$C_4H_4^+$	CO_2^+	C_2H^+
	CH_2O^+	O^+	CH^+
	C_4H^+	$C_4H_4^+$	$C_3H_5^+$
	CH_3^+	CH^+	CH_3^+
	CH_3O^+	OH^+	C_2^+
	$C_3H_3^+$	C_4H^+	CH_3O^+
		CH_3^+	C^+
		C_2^+	$C_4H_4^+$
		C^+	$C_4H_2^+$
		$C_3H_3^+$	$C_3H_3^+$
		$C_3H_2^+$	

TABLEAU XXII

Mélange riche C_2H_2/O_2

$N_2/N_2 + O_2 + C_2H_2 = 0,72$

Tension d'accélération des électrons		
60 volts	90 volts	330 volts
H_3O^+	H_3O^+	H_3O^+
$C_2H_2^+$	$C_2H_2^+$	$C_2H_2^+$
$C_2H_3^+$	$C_2H_3^+$	$C_4H_4^+$
$C_4H_4^+$	COH^+ / $C_2H_5^+$	$C_2H_3^+$
$C_4H_2^+$	$C_4H_4^+$	C_2^+
COH^+ / $C_2H_5^+$	$C_4H_2^+$	C_2H^+
CH_3O^+	CO^+ / N_2^+ / $C_2H_4^+$	COH^+ / $C_2H_5^+$
CO^+ / N_2^+ / $C_2H_4^+$	C_2H^+	CO^+ / N_2^+ / $C_2H_4^+$
C_4H^+	C_4H^+	$C_4H_2^+$
C_2H^+	CH_3O^+	CH_2O^+
H_2O^+	CH_2O^+	CH_3O^+
O_2^+	H_2O^+	H_2O^+
$C_3H_3^+$	C_2^+	O_2^+
CHO_2^+	O_2^+	CH_2^+ / $N^+{}_2$
CH_2O^+	$H_4O_2^+$	CO_2^+
$H_3O_2^+$	$C_3H_3^+$	CH^+
$C_3H_7^+$	CHO_2^+	C^+
$C_4H_6^+$	CH_3^+	CHO_2^+
C_2^+	$C_3H_2^+$	$C_3H_3^+$
CH_2^+ / $N^+{}_2$	CH_2^+ / $N^+{}_2$	CH_3^+
CO_2^+	$CH_2O_2^+$	O^+
$CH_2O_2^+$	$C_3H_6^+$	OH^+
$C_3H_2^+$	$C_4H_6^+$	$CH_4O_2^+$
CH_3^+		$H_3O_2^+$
C^+		$C_3H_7^+$
CH^+		$C_3H_6^+$
$C_3H_5^+$		$C_3H_2^+$
		$C_3H_5^+$
		$C_4H_6^+$

laisse supposer qu'il joue le plus souvent le rôle de RH^+ :

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH \qquad \Delta H = -25 \text{ kcal/mole}$$

On notera que ne sont à prendre en considération que les réactions entre ions et molécules qui sont exothermiques ou légèrement endothermiques, car l'énergie translationnelle de la particule ionisée est en général faible.

Si l'ion "primaire" H_2O^+, formé par ionisation directe non dissociative de la molécule d'eau, cède volontiers son proton, il est probable que l'ion primaire CO_2^+, qui est détecté en très faible quantité sur tous les spectrogrammes, transfère, lui, facilement sa charge suivant le schéma réactionnel :

$$CO_2^+ + P \longrightarrow P^+ + CO_2$$

où P est une espèce quelconque dont la valeur du potentiel d'ionisation est plus faible que celle, relativement élevée, de la molécule de gaz carbonique (13,8 eV).

Par analogie, il est licite de supposer que les deux ions CO^+ et N_2^+, qui apparaissent à la masse 28, cèdent également facilement leur charge en raison de la valeur élevée du potentiel d'ionisation des espèces neutres correspondantes, égales respectivement à 14,1 et 15,6 eV. Pour justifier toutefois de l'importance du pic observé à la masse 28, il semble probable que l'ion $C_2H_4^+$ soit aussi présent; la formation de ce dernier pourrait être due par exemple à l'ionisation directe de la molécule d'éthylène (potention d'ionisation : 10,5 eV), ou encore à la réaction entre un ion $C_xH_y^+$ et une particule hydrocarbonée présente en concentration suffisante /dans le cas de la flamme de méthane par exemple (47) (85) : $CH_2^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_4^+ + H_2$, $\Delta H = -53{,}5$ kcal/mole/.

Parmi les ions primaires également détectés, citons encore l'ion O_2^+ dont l'intensité relativement élevée peut se concevoir en raison de la valeur plus faible du potentiel d'ionisation de la molécule d'oxygène (12,1 eV) comparée à celles des espèces mentionnées précédemment.

Si l'identification de l'ion O_2^+ implique la présence dans l'échantillon gazeux de comburant imbrûlé, on peut également observer l'existence de molécules de combustible encore intactes, même lorsque le prélèvement est réalisé sur des flammes stoechiométriques. Ainsi détecte-t-on dans le cas de la flamme de méthane les ions CH_4^+ (qui apparaît simultanément avec l'ion O^+), CH_3^+, CH_2^+, CH^+ et C^+ ; la formation de ces quatre derniers ions est due à l'ionisation dissociative de la molécule de méthane. De même, dans le spectrogramme correspondant aux flammes d'acétylène, sont présents les ions $C_2H_2^+$, C_2H^+, C_2^+, CH^+ et C^+, de même que l'ion CH_2^+ ; l'intensité de ce dernier est relativement importante dans le cas de la flamme stoechiométrique en particulier, et cette observation est en accord avec les résultats obtenus par FRANKLIN et MUNSON qui constatent également une exaltation de l'intensité de cet ion lorsqu'ils soumettent à un bombardement électronique sous faible pression de l'acétylène seul d'une part, et un mélange de ce même hydrocarbure avec l'oxygène d'autre part (47). Dans les gaz prélevés à partir des flammes de néopentane, l'ionisation dissociative de la molécule d'hydrocarbure fait apparaître en particulier les ions $C_4H_9^+$, $C_3H_7^+$ et $C_3H_5^+$, en concentration relativement importante :

$$e + \text{néo } C_5H_{12} \longrightarrow \begin{cases} C_4H_9^+ + CH_3 \\ C_3H_7^+ + C_2H_5 \text{ (ou } C_2H_4 + H) \\ C_3H_5^+ + C_2H_6 + H \text{ (ou } C_2H_5 + H_2) \end{cases}$$

On notera la grande stabilité de ces ions de structure complexe; les valeurs du potentiel d'ionisation des espèces neutres correspondantes sont en outre particulièrement faibles, égales respectivement à 7,6; 7,9 et 8,16 eV.

Parmi les ions de type $C_xH_y^+$ identifiés à partir des gaz prélevés sur la flamme stoechiométrique de méthane, il est intéressant de relever la présence d'ions renfermant deux atomes de carbone; en effet, ont été détectés en particulier les ions C_2H^+, $C_2H_2^+$ et $C_2H_3^+$ et ce dernier apparaît même parmi les ions les plus abondants. Pour expliquer leur formation, il semble indispensable de faire appel à la molécule d'acétylène, qui serait ainsi produite dans la combustion de cet hydrocarbure; ce résultat intéressant confirme ceux obtenus par certains auteurs, comme WAGNER par exemple, qui relève une concentration relativement importante d'acétylène dans la zone de réaction de flammes de méthane/oxygène brûlant sous une pression de 35 mmHg (86). L'identification de ces ions dans les spectrogrammes correspondant aux flammes de néopentane montre également que l'acétylène est un intermédiaire relativement important dans la combustion des hydrocarbures.

Tandis que les ions $C_2H_2^+$ et C_2H^+ sont formés directement au cours de la collision inélastique entre un électron et la molécule d'acétylène, il est probable que l'ion $C_2H_3^+$ est produit par une réaction de transfert de proton en raison de la valeur relativement élevée de la proto-affinité de C_2H_2 ($\simeq$ 140 kcal/mole) :

$$RH^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_2H_3^+ + R$$

On fera remarquer qu'une réaction analogue de transfert de proton sur la molécule de méthane pourrait également être envisagée; l'ion CH_5^+ pourrait ainsi être présent à la masse 17 (conjointement avec l'ion OH^+), mais sans doute en concentration relativement faible, car certains auteurs ont estimé récemment à 118 kcal/mole la valeur de la proto-affinité de CH_4 (88).

L'examen des tableaux révèle encore que l'ion $C_2H_3^+$ est toujours légèrement plus abondant que l'ion $C_2H_2^+$ dans les gaz prélevés sur la

flamme de méthane, alors que la situation est inverse dans le cas des flammes de néopentane et d'acétylène. Cette observation laisserait supposer qu'un second processus de formation pour l'ion $C_2H_3^+$ prend naissance lorsque l'hydrocarbure est le méthane, par exemple le processus suivant :

$$CH_2^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_3^+ + H_2 + H \qquad \Delta H \simeq + 15 \text{ kcal/mole.}$$

Cette réaction est parallèle à celle, mentionnée précédemment qui, à partir des mêmes réactifs, donne naissance à l'ion $C_2H_4^+$ et elle a été proposée par certains auteurs pour interpréter la présence de l'ion $C_2H_3^+$ lorsqu'ils soumettaient du méthane à un bombardement par électrons sous faible pression (47) (85).

Lorsque le combustible renferme au moins deux atomes de carbone, des ions en C_3 et C_4 font leur apparition et leur importance va en croissant quand la richesse du mélange augmente; on comparera à cet effet les tableaux XXI et XXII par exemple. Il est à remarquer en particulier que, dans le cas des flammes d'acétylène, l'intensité des ions en C_4 est supérieure à celle des ions en C_3; cette observation est à rapprocher avec les résultats obtenus par certains auteurs qui, en soumettant de l'acétylène à un bombardement par électrons sous faible pression, relevaient une intensité en ions renfermant un nombre pair d'atomes de carbone très supérieure à celle en ions n'en possédant qu'un nombre impair (87).

Parmi les ions en C_4 observés, le plus abondant est l'ion $C_4H_4^+$; il est très probablement formé par une réaction de condensation entre l'ion $C_2H_2^+$ et la molécule d'acétylène :

$$C_2H_2^+ + C_2H_2 + M \longrightarrow C_4H_4^+ + M \qquad \Delta H \simeq - 77 \text{ kcal/mole}$$

où M est un troisième corps qui dissipe l'énergie dégagée par la réaction.

De même, une réaction d'association analogue entre l'ion C_2^+ et C_2H_2 pourrait rendre compte de la présence de l'ion $C_4H_2^+$:

$$C_2^+ + C_2H_2 + M \longrightarrow C_4H_2^+ + M \qquad \Delta H \simeq - 200 \text{ kcal/mole}$$

Il est à noter que l'efficacité de telles réactions de condensation a été mise en évidence également par de nombreux auteurs intéressés par l'étude des réactions entre ions et molécules en phase gazeuse (87)(89)..Il est bien évident toutefois que ces réactions peuvent être de type dissociatif et donner ainsi naissance à l'ion C_4H^+ et éventuellement à l'ion $C_4H_2^+$ suivant les schémas réactionnels suivants :

$$C_2H_2^+ + C_2H_2 \begin{cases} \nearrow C_4H_2^+ + H_2 \qquad \Delta H \simeq - 20 \text{ kcal/mole} \\ \searrow C_4H^+ + H_2 + H \end{cases}$$

$$C_2^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_4H^+ + H$$

$$C_2H^+ + C_2H_2 \begin{cases} \nearrow C_4H_2^+ + H \qquad \Delta H \simeq - 30 \text{ kcal/mole} \\ \searrow C_4H^+ + H_2 \end{cases}$$

Un autre exemple de réaction de condensation semble être illustré par la présence de l'ion $C_3H_3^+$ qui est identifié à partir des gaz prélevés sur les flammes d'acétylène : association entre l'ion CH^+ d'une part et la molécule d'hydrocarbure d'autre part (87) :

$$CH^+ + C_2H_2 + M \longrightarrow C_3H_3^+ + M \qquad \Delta H = - 183 \text{ kcal/mole}$$

On observera que l'intensité de cet ion est relativement faible, en particulier dans le cas de la flamme stoechiométrique. Quant à l'ion $C_3H_2^+$, il semblerait être formé par la réaction suivante :

$$CH^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_2^+ + H$$

L'intensité de ces deux derniers ions est relativement plus importante dans le cas des flammes de néopentane, laissant supposer que parallèlement aux processus précédents, prennent naissance d'autres mécanismes, en particulier une ionisation dissociative de la molécule de néopentane consécutive au bombardement par électrons (90) :

$$e + \text{néo } C_5H_{12} \begin{cases} \rightarrow C_3H_3^+ + C_2H_5 + 2\ H_2 \\ \rightarrow C_3H_2^+ + C_2H_6 + 2\ H_2 \\ \rightarrow C_3H^+ + C_2H_6 + 2\ H_2 + H \end{cases}$$

A côté d'ions du type $C_xH_y^+$, l'examen des tableaux révèle encore la présence d'ions de formule générale $C_xH_yO_z^+$. Il importe de préciser tout d'abord qu'il est peu probable que de telles espèces positivement chargées puissent être formées à la suite de processus invoquant un ion $C_xH_y^+$ (par exemple CH_4^+, CH_3^+, $C_2H_2^+$, C_2H^+) et la molécule d'oxygène, ou encore une particule C_xH_y et l'ion O_2^+. En effet, la constante de vitesse de ces réactions est dix fois et le plus souvent cent fois plus faible que celle des processus de transfert de proton, de transfert de CH^+ ou d'échange de charge (47). FRANKLIN et MUNSON signalent en particulier qu'aucune réaction entre $C_2H_2^+$ et O_2 ne prend naissance quand ils soumettent à un bombardement d'électrons un mélange en proportion équivalente d'acétylène et d'oxygène sous faible pression (47), et cependant on pourrait imaginer de telles réactions qui présenteraient une exothermicité raisonnable. En conséquence, il apparaît probable que les ions CH_2O^+ et CH_3O^+ identifiés à partir de toutes les flammes soient formés, le premier par ionisation directe non dissociative de la molécule de formaldéhylde (potentiel d'ionisation : 10,9 eV), le second par un processus de transfert de proton sur cette même molécule (proto-affinité de HCHO : 163 kcal/mole) :

$$RH^+ + CH_2O \longrightarrow CH_3O^+ + R$$

Ainsi, met-on en évidence dans les échantillons gazeux la présence de formaldéhyde, intermédiaire dans la combustion des hydrocarbures; cette espèce a d'ailleurs été détectée dans la zone de réaction de certaines flammes d'hydrocarbure et sa fraction molaire estimée par certains expérimentateurs (86) (91) (92) (93).

Dans tous les spectrogrammes, on relève également la présence de l'ion CHO^+ qui pourrait être formé par une réaction de transfert de proton sur la molécule d'oxyde de carbone suivant le schéma :

$$RH^+ + CO \longrightarrow CHO^+ + R$$

On remarquera toutefois que la valeur de la proto-affinité de CO (116 kcal/mole) n'est que légèrement supérieure à celle du gaz carbonique (104 kcal/mole); comme l'intensité de l'ion CO_2H^+, formé par la réaction : $RH^+ + CO_2 \longrightarrow CO_2H^+ + R$, est relativement faible, il semblerait dès lors que CHO^+ prenne préférentiellement naissance par ionisation dissociative de la molécule de formaldéhyde.

En outre, il est probable que l'ion $C_2H_5^+$ apparaisse également à la masse 29, conjointement avec l'ion CHO^+. Il pourrait être formé par un processus de transfert de proton sur la molécule d'éthylène, dont la valeur de la proto-affinité est relativement élevée (152,5 kcal/mole); d'autres mécanismes pourraient encore être envisagés : dans le cas de la flamme de méthane par exemple, la réaction suivante semble probable (47) (85) :

$$CH_3^+ + CH_4 \longrightarrow C_2H_5^+ + H_2 \qquad \Delta H = -15 \text{ kcal/mole.}$$

Dans les gaz prélevés à partir des flammes de néopentane, il est possible encore que l'ion $C_2H_5^+$ soit produit par la collision inélastique entre un électron et la molécule de combustible (90) :

$$e + \text{néo } C_5H_{12} \longrightarrow C_2H_5^+ + C_3H_6 + H$$

Dans les spectrogrammes correspondant aux flammes de néopentane, on notera encore la présence de l'ion $H_3O_2^+$, qui pourrait être formé par une réaction de transfert de proton sur la molécule de péroxyde d'hydrogène.

En résumé, on soulignera tout d'abord que les divers processus qui ont été avancés dans cette discussion ne constituent en aucun cas une liste limitative. Compte tenu des conditions opératoires particulières, il nous est apparu cependant que les mécanismes proposés sont les plus probables, et il semble en conséquence qu'un certain nombre de conclusions intéressantes peuvent être déduites des observations présentes.

Hormis les réactions d'ionisation par électrons, de type dissociatif ou non dissociatif, on a pu en particulier mettre en évidence l'efficacité de trois processus mettant en jeu ions positifs et espèces neutres, à savoir : processus de transfert de proton, d'échange de charge et réactions d'association. L'échange très rapide de proton entre une molécule stable et une espèce positivement chargée renfermant au moins un atome d'hydrogène, de même que l'échange très rapide de charge entre un ion positif et certaines espèces neutres particulières, sont confirmés par les résultats d'identification des ions créés à la suite du bombardement par électrons des gaz prélevés sur une flamme d'ammoniac/oxygène en composition stoechiométrique. En effet, dans le tableau XXIII, on remarque la présence des ions NH_4^+ et H_3O^+ d'une part et de l'ion NO^+ d'autre part. La formation des deux premiers est due à une réaction de transfert de proton sur les molécules d'ammoniac et d'eau respectivement. Par analogie avec les résultats obtenus sur les flammes d'hydrocarbure, il semble logique d'admettre que l'intensité de l'ion relevé à la masse 18 (qui représente environ 55% de l'intensité totale en ions) est due essentiellement à NH_4^+, la contribution de H_2O^+ étant faible. L'abondance de l'ion NH_4^+ est dès lors supérieure, d'un facteur deux environ, à celle de l'ion H_3O^+, en accord avec les valeurs respectives de proto-affinité des molécules d'ammoniac (209 kcal/mole) et

d'eau (166 kcal/mole). Quant à l'identification de l'ion NO^+, dont l'intensité représente environ 20% de l'intensité totale en ions, elle illustre l'efficacité des réactions d'échange de charge; on sait en effet que la valeur du potentiel d'ionisation de la molécule d'oxyde nitreux est particulièrement faible (9,23 eV), comparée à celle des autres espèces neutres stables présentes dans l'échantillon gazeux. La formation des ions NH_3^+, NH_2^+, NH^+ et N^+, de même que celle des ions O_2^+ et O^+ résulte de l'ionisation par les électrons de NH_3 et de O_2 respectivement.

Une conséquence de l'efficacité des réactions secondaires (transfert de charge et de proton essentiellement) dans la chambre d'extraction même de l'appareillage, est l'éventualité de telles réactions avec les ions positifs chimiques de la flamme au cours de leur traversée de cette même partie de l'appareillage. On fera cependant observer que la probabilité de ces processus est sans doute encore plus importante dans la flamme même; toutefois, cette remarque tend à montrer combien il est difficile de détecter expérimentalement l'ion primaire, même si l'on peut réduire la fréquence de ces processus dans la zone de réaction et de post-combustion en opérant sur des flammes brûlant sous basse pression.

Une autre conclusion que l'on peut dégager concerne la présence en concentration relativement importante de formaldéhyde et d'acétylène au cours de la réaction de combustion des hydrocarbures. Ce résultat est intéressant, car il permet de justifier, au moins qualitativement, les mécanismes qui ont été proposés pour la formation de certains ions chimiques, tant positifs que négatifs, et qui invoquaient la présence de ces espèces. On rappellera en effet l'identification des ions chimiques suivants : CH_3O^+ ($RH^+ + CH_2O \longrightarrow CH_3O^+ + R$), $CH_2O.O^-$, $CH_2O.OH^-$, $CH_2O.O_2^-$, de même que celle de $C_2H_3O^+$ ($C_2H_2 + O \longrightarrow CH_2CO \xrightarrow{RH^+} C_2H_3O^+ + R$) et de C_2H^- ($C_2H_2 + O$ ou $OH \longrightarrow C_2H \xrightarrow{e} C_2H^-$).

Une dernière conclusion qu'il nous semble intéressant de relever est relative à la faible intensité observée en général pour l'ion

TABLEAU XXIII

Mélange stoechiométrique NH_3/O_2

$N_2/N_2 + O_2 + NH_3 = O$

Tension d'accélération des électrons		
70 volts	160 volts	360 volts
NH_4^+, H_2O^+	NH_4^+, H_2O^+	NH_4^+, H_2O^+
NO^+	H_3O^+	H_3O^+
H_3O^+	NO^+	NO^+
NH_3^+, OH^+	NH_3^+, OH^+	NH_3^+, OH^+
O_2^+	NH_2^+, O^+	NH_2^+, O^+
	NH^+	NH^+
	O_2^+	O_2^+
		N^+

$C_3H_3^+$, comparée à celle, relativement élevée, qui a été constatée lors de l'identification des ions chimiques positifs (Paragraphe I). Or on se rappelle que divers mécanismes avaient été proposés pour la formation de cet ion et qu'il s'avérait difficile a priori d'opter pour l'un ou l'autre. L'observation mentionnée précédemment nous permet, semble-t-il, d'éliminer les trois processus qui mettent en jeu d'une part la molécule d'acétylène et d'autre part les ions CH^+, ou CH_3O^+, ou CH_3^+. En effet, pour chacun de ces mécanismes qui donnent naissance à $C_3H_3^+$, on avu que les deux partenaires de réaction se trouvent généralement en concentration relativement importante dans la chambre d'extraction; néanmoins, il apparaît que la vitesse des processus correspondants est peu rapide, laissant supposer qu'aucun de ces trois mécanismes ne peut rendre compte à lui seul de la très forte intensité de $C_3H_3^+$ observée dans le spectrogramme des ions positifs chimiques des flammes d'hydrocarbure. Il semble donc que l'on doive donner la préférence au processus suivant, proposé récemment par MILLER (42) :

$$C_2H_3O^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ + CO + H_2 \qquad \Delta H = + 18 \text{ kcal/mole}$$

Il n'apparaît pas raisonnable en effet de retenir celui faisant appel à l'espèce C_3H_2, de même que la réaction de chimionisation mettant en présence C_2H_2 et le radical excité CH, au moins dans le cas de flammes brûlant un mélange pauvre ou légèrement riche.

C O N C L U S I O N S .

Ce présent travail s'inscrit dans le cadre général d'une meilleure connaissance des propriétés électriques des flammes, et sous cet aspect l'étude a concerné à la fois la région de post-combustion et la zone de réaction de flammes d'hydrocarbure.

La première partie de l'étude est en effet effectuée dans la zone de post-combustion de flammes prémélangées de butane/oxygène diluées par l'azote et ensemencées en potassium. L'addition de l'alcalin a pour but de rehausser le niveau d'ionisation thermique du gaz et ainsi de lui conférer une densité électronique mesurable. Cette dernière résulte de l'équilibre qui s'établit entre les trois réactions reversibles suivantes, caractérisées par leurs constantes d'équilibre respectives K_I, K_{II} et K_{III} :

$$K \rightleftharpoons K^+ + e \quad (I)$$

$$OH^- \rightleftharpoons OH + e \quad (II)$$

$$KOH \rightleftharpoons K + OH \quad (III)$$

La concentration en électrons est ainsi fonction de K_I, K_{II} et K_{III}, qui dépendent elles-mêmes de l'enthalpie ΔH des réactions correspondantes. Par l'observation expérimentale d'une corrélation simple existant entre l'atténuation des ondes électromagnétiques (de longueur d'onde égale à 4,16 mm) après passage à travers le plasma, et l'intensité de la raie de résonance à 7665 Å émise par les atomes de potassium libre, il est apparu possible de déterminer avec une précision satisfaisante la valeur de ΔH_{II} qui représente l'affinité électronique du radical OH. D'autre part, grâce à la relation simple existant entre l'intensité de

cette même raie de résonance du potassium et la pression partielle totale en alcalin, il s'est avéré possible de préciser la valeur de ΔH_{III}, correspondant à la chaleur de dissociation de l'hydroxyde KOH. Les valeurs proposées pour les enthalpies des réactions II et III sont les suivantes :

$$\Delta H_{II} = (49 \pm 0,7) \text{ kcal/mole ou } (2,13 \pm 0,03) \text{ eV}$$

$$\Delta H_{III} = (76 \pm 2) \text{ kcal/mole ou } (3,30 \pm 0,10) \text{ eV}$$

La connaissance de ces deux chaleurs de réaction, conjointement avec celle de ΔH_I, qui représente le potentiel d'ionisation du potassium et dont la valeur est connue avec précision, permet la détermination de la densité électronique d'un plasma quelconque, de température et de composition données. Elle autorise en particulier le calcul de la concentration en électrons le long d'une veine de conversion magnétohydrodynamique, lorsque l'on connaît par ailleurs le profil de température et de composition.

La seconde partie de l'étude a concerné principalement l'identification des différents porteurs de charge positifs et négatifs, créés par chimionisation dans la zone de réaction des flammes d'hydrocarbure. La nature de ces ions a pu être précisée grâce à la technique de la spectrométrie de masse par la mise au point d'un appareillage soigneusement adapté à l'étude de l'ionisation dans les flammes. En résumé de nos observations expérimentales et sur la base de quelques considérations théoriques simples, il apparaît qu'ions positifs et négatifs coexistent dans le front de flamme dans un rapport voisin de 0,3.

Il semble d'autre part que, au moins dans le cas envisagé ici de flammes brûlant un mélange pauvre ou légèrement riche, deux processus de chimionisation sont également probables. Ils donnent naissance à

deux ions positifs primaires, les porteurs de charge négative étant les électrons :

$$CH + O \longrightarrow CHO^+ + e$$

$$CH + O_2 \longrightarrow CHO_2^+ + e$$

Ces deux espèces positivement chargées transfèrent très rapidement leur proton sur les molécules d'eau essentiellement pour former l'ion H_3O^+, dont l'intensité est toujours supérieure à celle des autres ions détectés. Il importe encore de souligner la stabilité de l'ion $C_3H_3^+$, relativement abondant dans les flammes d'acétylène et de néopentane; il semble que son mécanisme de formation soit dû à une réaction de transfert de CH^+ sur la molécule d'acétylène suivant le processus :

$$C_2H_3O^+ + C_2H_2 \longrightarrow C_3H_3^+ + CO + H_2$$

Quant aux électrons, bon nombre d'entre eux s'attachent à certaines espèces neutres possédant une affinité électronique élevée. Parmi les ions négatifs ainsi détectés, on citera OH^-, C_2H^-, O^-, O_2^-,...

Les différents ions d'origine chimique atteignent leur concentration maximale dans la zone de réaction. Au-delà de cette dernière, seule subsiste la neutralisation mutuelle des porteurs de charge de signes opposés suivant des réactions de recombinaison de type dissociatif, telles que les suivantes par exemple :

$$H_3O^+ + e \longrightarrow H_2O + H$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\ H_2\ O$$

APPENDICE

Enthalpie de sublimation du carbone : + 170 kcal/mole (95)

Enthalpies de formation en kcal/mole :

CO_2 : - 94 (39)

H_2O : - 58 (39)

CO : - 26 (39)

CH_2O : - 28 (39)

C_2H_2 : + 54 (39)

C_2H_4 : + 12,5 (39)

CH_4 : - 18 (39)

CH_3OH : - 48 (39)

HO_2 : + 5 (39)

H : + 52 (39)

O : + 59 (39)

OH : + 9 (39)

CH : + 143 (39)

CH_2 : + 58 (39)

CH_3 : + 31 (39)

C_2 : + 227 (38)

C_2H : + 123 (38)

C_2H_3 : + 65 (39)

C_2H_5 : + 25,7 (101)

H_3O^+ : + 140 (51)

CHO^+ : + 222 (39)

CH_3O^+ : + 173 (38)

$C_3H_3^+$: + 270 (40)

$C_2H_3O^+$: + 172 (51)

CHO_2^+ : + 166 (51)

CH_5O^+ : + 136 (73)

CH_3^+ : + 257 (38)

H^+ : + 364 (38)

$C_2H_3^+$: + 280 (39)

$C_2H_5^+$: + 224 (39)

$C_3H_5^+$: + 218 (102)

Potentiels d'ionisation en électron-volts (95) (38) :

Cs	:	3,88	C_2H_4	:	10,5
K	:	4,34	CH_3OH	:	10,8
Na	:	5,14	CH_2O	:	10,88

Potentiels d'ionisation en électron-volts (suite) :

	Cu	: 6,1		C_2H_2	: 11,41
	C	: 11,1		HCOOH	: 11,5
	H	: 13,59		O_2	: 12,1
	O	: 13,61		H_2O_2	: 12,1
	N	: 14,54		H_2O	: 12,6
néo	C_5H_{12}	: 10,29		CH_4	: 12,8
	NH_3	: 10,5		C_2N_2	: 13,5
	CO_2	: 13,79		CH_3	: 9,85
	H_2	: 15,4		CH	: 11,13
	N_2	: 15,6		C_2H	: 11,3
	C_3H_7	: 7,9		C_2	: 11,5
	C_3H_5	: 8,16		HO_2	: 11,53
	C_3H_3	: 8,25		CH_2	: 11,9
	C_2H_3	: 8,25		OH	: 12,8
	C_2H_5	: 8,67		CN	: 14
	NO	: 9,23		CO	: 14,1

Protoaffinité en kcal/mole :

NH_3	: 209	(38)	C_2H_4	: 152,5	
HCN	: 205	(38)	C_2H_2	: 145	
CH_3OH	: 180		CH_4	: 118	(88)
H_2O	: 166		CO	: 116	
CH_2O	: 163		CO_2	: 104	

Affinité électronique en électron-volts :

Cl	3,78	(66) (70)	C	1,80	(33)
	3,76	(69)	CH_3	1,10	(65) (66)
	3,60	(96)		1,80	(66)
CN	3,60	(33)	O_2	0,46	(27)
	3,48	(97)		0,44	(76)
	2,80	(94)		0,87	(33)
OH	2,13		C_2H	2,72	(61)
O	1,46	(27)	NO	$\geq$ 2,1	(99)
	2,00	(98)		0,9	(100)

BIBLIOGRAPHIE

1 - VAN TIGGELEN A. et FEUGIER A.
Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1965, XX, 1135

2 - HEALD M.A. et WHARTON C.B
Plasma Diagnostics with Microwaves - John Wiley and Sons, New York, 1965

3 - JAHN R.G.
Physics of Fluids, 1962, 5, 678

4 - POZWOLSKI A.
Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1966, XXI, 1281

5 - ALBINI F.A. et JAHN R.G.
J. Appl. Phys., 1961, 32, 75

6 - PAPOULAR R. et WEGROWE J. -
Proceedings of the Fifth Intern. Conf. on Ionization Phenomena in Gases - North-Holland, Amsterdam, 1962, p. 1456

7 - BORN M. et WOLF E.
Principles of Optics - Pergamon Press - London, 1959, p. 400 à 408

8 - PAPOULAR R. et BALAZARD J.
Applications des ondes hyperfréquences et infrarouges à l'étude des plasmas, Dunod, Paris, 1965

9 - MAVRODINEANU R. et BOITEUX H.
Flame Spectroscopy - John Wiley and Sons, New York, 1965, p. 513 à 525

10 - PENNER S.S.
Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities - Pergamon Press, Londres, 1959, chapître 3

11 - PENNER S.S. et KAVANAGH R.W.
J. Opt. Soc. Amer., 1953, 43, 385

12 - HOLLANDER T.
Thèse, Utrecht, 1964

13 - HINNOV E.
J. Opt. Soc. Amer., 1957, 47, 151

14 - HINNOV E. et KOHN H.
J. Opt. Soc. Amer., 1957, 47, 156

15 - JAMES C.G. et SUGDEN T.M.
Nature, 1953, 171, 428

16 - KNEWSTUBB P.F. et SUGDEN T.M.
Nature, 1958, 181, 474

17 - DECKERS J. et VAN TIGGELEN A.
Bull. Soc. Chim. Belg., 1957, 66, 664; Nature, 1958, 181, 1460; ibid, 1958, 182, 863

18 - KNEWSTUBB P.F. et SUGDEN T.M.
Proc. Roy. Soc., 1960, A 255, 520

19 - DECKERS J. et VAN TIGGELEN A.
Comb. and Flame, 1957, 1, 281; Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1958, XIII, 359; Seventh Internat. Symp. on Combustion, Butterworths, Londres, 1959, p. 254

20 - BERTRAND J.N.
Thèse, Louvain, 1962

21 - BREWER L. et MASTIK J.
J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 2045

22 - YUNGMAN V.S., GURVICH L.V. et RTISHCHEVA N.P.
Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1967, A 261, 486

23 - JANAF
Thermodynamic Tables - Dow Chemical Company, Midland (Michigan), 1962

24 - PAGE F.M.
Discussions of the Faraday Society, 1955, 19, 87

25 - VAN TIGGELEN A., SALE B., VAN TIGGELEN P. et BURGER J.
Rev. Inst. Franç. du Pétrole, 1966, XXI, 955

26 - JENSEN D.E. et PADLEY P.J.
Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 2132

27 - BRANSCOMB L.M.
Atomic and Molecular Processes, Academic Press, New York, 1962, p. 100

28 - SMITH H. et SUGDEN T.M.
Proc. Roy. Soc., 1952, A 211, 58

29 - FROST L.S.
J. of Appl. Phys., 1961, 32, 2029

30 - TEXIER F.
Thèse Doctorat de 3e cycle - Paris, 1967

31 - SCHNEIDER J. et HOFMANN F.W.
Phys. Rev., 1959, 116, 244

32 - CAMPBELL J.D. et COOGAN C.K.
J. Chem. Phys., 1965, 42, 2738

33 - BUCHEL'NIKOVA J.
Zh. Eksperim. i Teor. Fiz., 1958, 35, 1119

34 - SMITH H. et SUGDEN T.M.
Proc. Roy. Soc., 1953, A 219, 204

35 - FEUGIER A. et NGUYEN DUC X.
In " Electricity from M.H.D." Proc. of a Symposium (Warsaw 1968), International Atomic Agency, Vienne, 1968, Vol.IV, p. 2119

36 - MILNE T.A. et GREENE F.T.
Tenth International Symp. on Combustion - The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 153

37 - CALCOTE H.F., KURZIUS S.C. et MILLER W.J.
Tenth Internat. Symp. on Combustion - The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 605

38 - FIELD F.H. et FRANKLIN J.L.
Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions, Academic Press, New York, 1957

39 - BERNECKER R.R. et LONG F.A.
J. Phys. Chem., 1961, 65, 1565

40 - PEETERS J.
Thèse, Louvain, 1967

41 - GREEN J.A. et SUGDEN T.M.
Ninth Internat. Symp. on Combustion, Academic Press, New York, 1963, p. 607

42 - MILLER W.J.
Eleventh Internat. Symp. on Combustion - The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967, p. 311

43 - KNEWSTUBB P.F. et SUGDEN T.M.
Seventh Internat. Symp. on Combustion, Butterworths, London, 1959, p. 247

44 - CALCOTE H.F.
Ninth Internat. Symp. on Combustion, Academic Press, New York, 1963, p. 622

45 - GLASS G.P., KISTIAKOWSKY G.B., MICHAEL J.V. et NIKI H.
J. Chem. Phys., 1965, 42, 608

46 - FONTIJN A., MILLER W.J. et HOGAN J.M.
Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 545

47 - FRANKLIN J.L. et MUNSON M.S.B.
Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 561

48 - VAN TIGGELEN A.
Eighth. Internat. Symp. on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore, 1962, p. 229

49 - BULEWICZ E.M.
Comb. and Flame, 1967, 11, 297

50 - PEETERS J. et VAN TIGGELEN A.
Twelfth Intern. Symp. on Combustion, The Combustion Institute Pittsburg, 1969, p. 437.

51 - CALCOTE H.F.
AGARD Conference Proceedings n° 8, N.A.T.O., 1965, vol. I, p. 1

52 - FONTIJN A. et BAUGHMAN G.L.
J. Chem. Phys., 1963, 38, 1784

53 - WESTENBERG A.A. et DE HAAS N.
J. Chem. Phys., 1967, 46, 490

54 - GLASS G.P., KISTIAKOWSKY G.B., MICHAEL J.V. et NIKI H.
Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 513

55 - KISTIAKOWSKI G.B. et RICHARDS L.W.
J. Chem. Phys., 1962, 36, 1707

56 - KINBARA T. et IKEGAMI H.
Comb. and Flame, 1957, 1, 199

57 - WILSON H.A.
Rev. Modern. Phys., 1931, 3, 156

58 - CALCOTE H.F.
Comb. and Flame, 1957, 1, 385

59 - FEUGIER A. et VAN TIGGELEN A.
Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 621

60 - BASCOMBE K.N., GREEN J.A. et SUGDEN T.M.
Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, Londres, 1963, p. 66

61 - PAGE F.M.
Communication privée, 1967

62 - MELTON C.E. et RUDOLPH P.S.
J. Chem. Phys., 1959, 31, 1485

63 - MILLER W.J. et FONTIJN A.
Nature, 1964, 204, 679 ; voir aussi Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 623.

64 - GREEN J.A.
AGARD Conference Proceedings n° 8, N.A.T.O., 1965, vol. I, p. 191

65 - PAGE F.M.
Eighth Internat. Symp. on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore 1962, p. 160

66 - PRITCHARD H.O.
Chem. Rev., 1953, 52, 529

67 - BONNE U., HOMANN K.H. et WAGNER H.GG.
Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 503

68 - PAGE F.M.
AGARD Conference Proceedings n° 8, N.A.T.O., 1965, vol. I, p. 212

69 - BAILEY T.L.
J. Chem. Phys., 1958, 28, 792

70 - FROST D.C. et Mc DOWELL C.A.
J. Chem. Phys., 1958, 29, 503; ibid 1958, 29, 964

71 - HALLER I. et PIMENTEL G.C.
J. Am. Chem. Soc., 1962, 84, 2855

72 - FENIMORE C.P. et JONES G.W.
J. Chem. Phys., 1963, 39, 1514

73 - CALCOTE H.F. et JENSEN D.E.
Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase (Advances in Chemistry Series 58), American Chemical Society, Washington, 1966, p. 291

74 - HAYHURST A.N. et SUGDEN T.M.
Proc. Roy. Soc., 1966, A 293, 36

75 - VAN TIGGELEN A. et Coll.
Oxydations et Combustions, Technip, Paris, 1968, ch. 6

76 - PHELPS A.V. et PACK J.L.
Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1965, p. 569

77 - PACK J.L. et PHELPS A.V.
J. Chem. Phys., 1966, 44, 1870

78 - WORTBERG G.
Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 651

79 - CALCOTE H.F.
Eighth Internat. Symp. on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore, 1962, p. 184

80 - KING I.R.
Ionization in high Temperature Gases (Progress in Astronautics and Aeronautics, vol. 12), Academic Press, New York, 1963, p. 197

81 - LINDHOLM E. et WILMENIUS P.
Arkiv. Kemi , 1963, 20, 255

82 - FONER S.N. et HUDSON R.L.
J. Chem. Phys., 1953, 21, 1374 et 1608

83 - FEUGIER A. et VAN TIGGELEN A.
Comb. and Flame , 1967, 11, 234

84 - PAPOULAR R.
Phénomènes électriques dans les gaz, Monographies Dunod, Paris, 1963, p. 66

85 - FIELD F.H., FRANKLIN J.L. et MUNSON M.S.B.
J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 3575

86 - WAGNER H.Gg
Ninth Internat. Symp. on Combustion, Academic Press, New York, 1963, p. 572

87 - DERWISH G.A.W., GALLI A., GIARDINI-GUIDONI A. et VOLPI G.G.
J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 1159

88 - MUNSON M.S.B. et FIELD F.H.
J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 3294

89 - WEXLER S., LIFSHITZ A. et QUARTTROCHI A.
Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase (Advances in Chemistry Series 18), American Chemical Society, Washington, 1966, p. 193

90 - LAMPE F.W. et FIELD F.H.
J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 3238

91 - FRISTROM R.M., AVERY W.H. et GRUNFELDER C.
Seventh Internat. Symp. on Combustion, Butterworths, Londres,1959, p. 304

92 - DIXON-LEWIS G. et WILLIAMS A.
Eleventh Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1967, p. 951

93 - FRISTROM R.M.
Ninth Internat. Symp. on Combustion, Academic Press, New York, 1963, p. 560

94 - NAPPER R. et PAGE F.M.
Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 1086

95 - REED R.I.
Ion Production by Electron Impact, Academic Press, New York, 1962

96 - BERRY R.S. et REIMANN C.W.
J. Chem. Phys., 1963, 38, 1540

97 - Mc DOWELL C.A. et WARREN J.C.
Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 1084

98 - SCHULZ G.J.
Bull. Am. Phys. Soc., 1962, 7, 487

99 - Cf. référence 21 dans le Tenth Internat. Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1965, p. 578

100 - FARRAGHER A.L., PAGE F.M. et WHEELER R.C.
Discuss. Faraday Soc., 1964, 37, 203

101 - KERR A.
Chem. Rev., 1966, 66, 465

102 - LOSSING F.P., INGOLD K. et HENDERSON I.
J. Chem. Phys., 1954, 22, 621

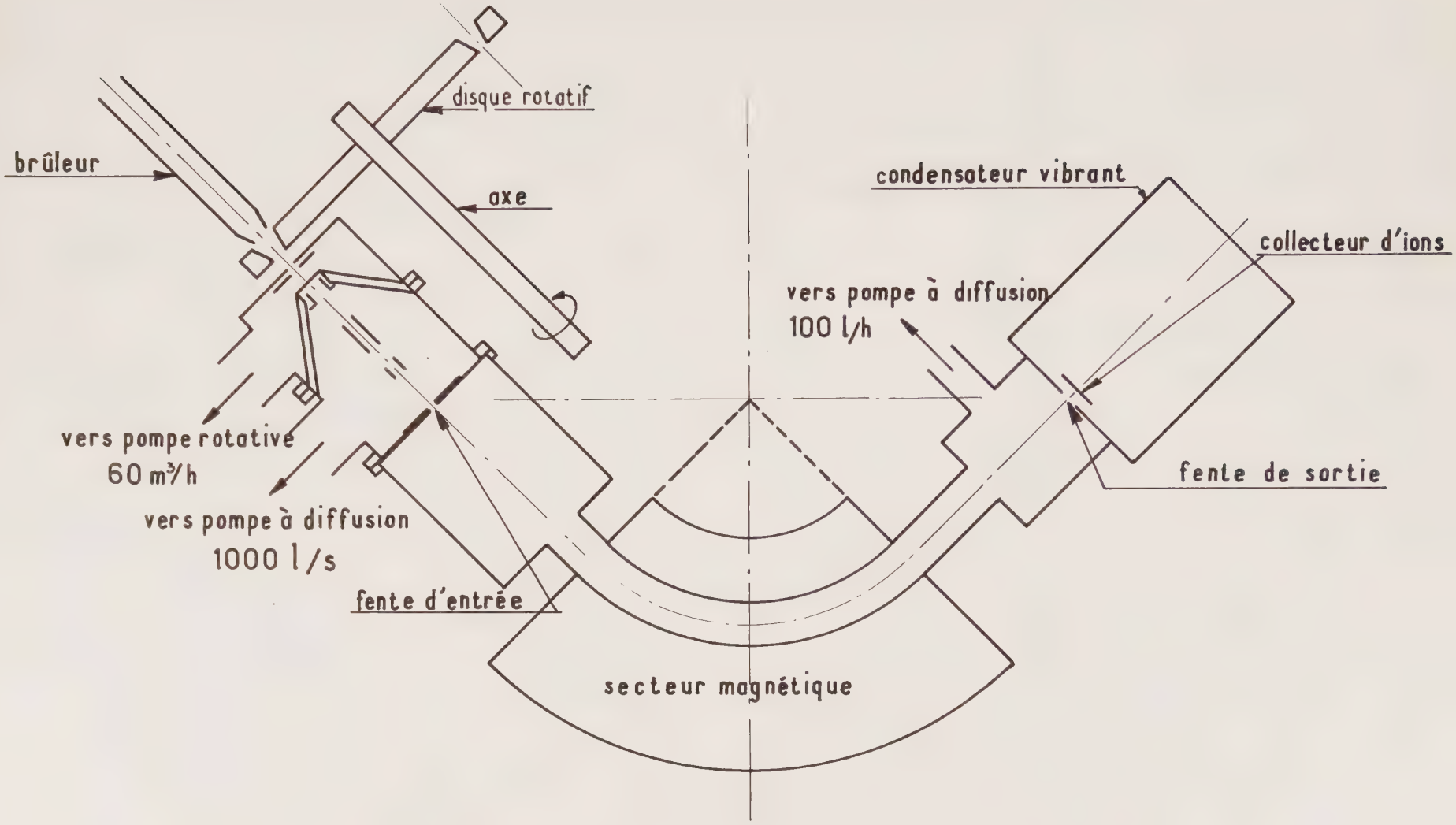

Fig. 4A _ Schéma d'ensemble de l'appareillage

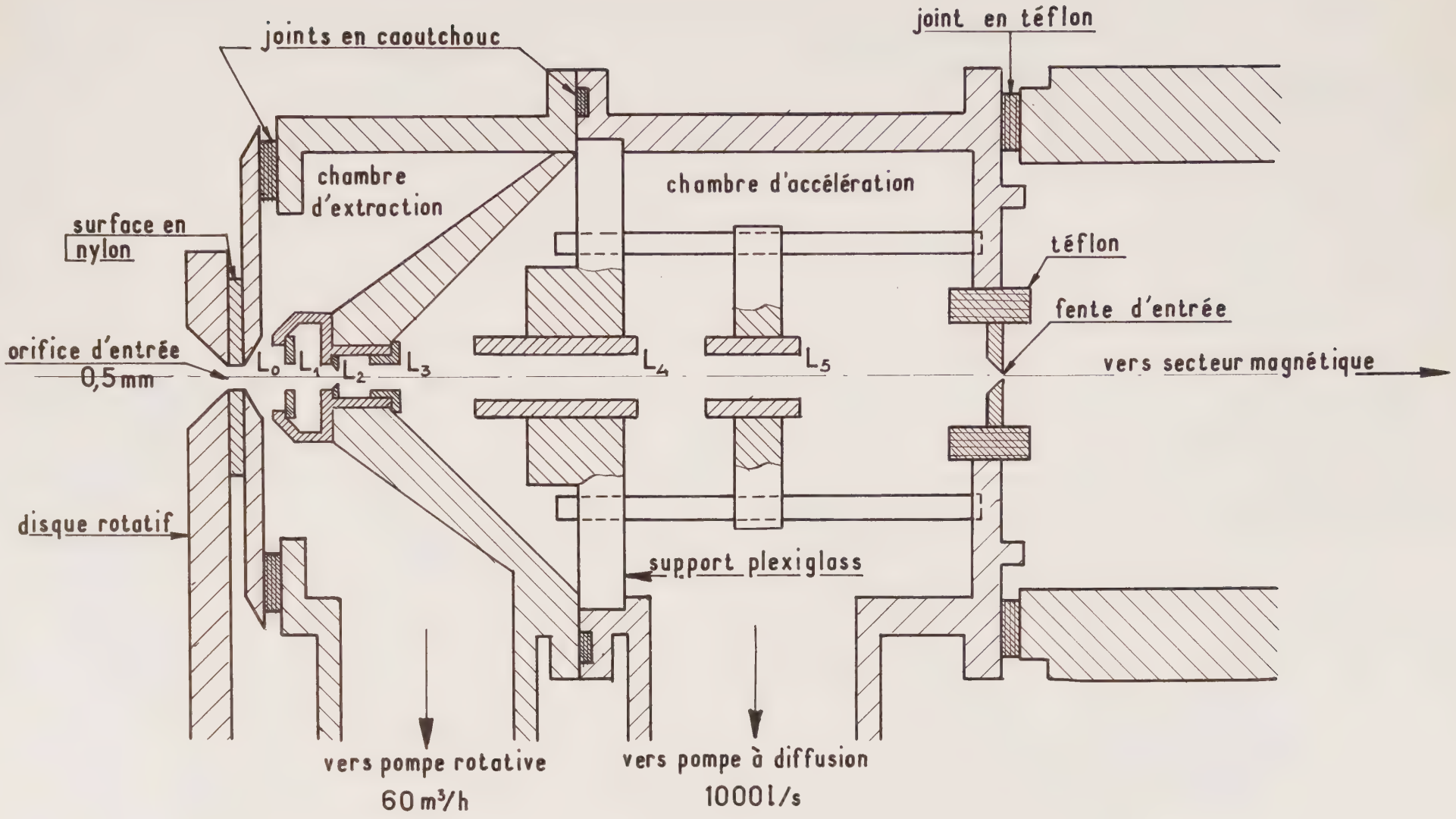

Fig.4B_ Détail du système d extraction. Distribution du potentiel entre les lentilles: L_0 (disque et brûleur) 980; L_1: 980 ; L_2: 972 ; L_3 900 ; L_4, L_5 et fente d'entrée vers spectromètre: zéro volt.

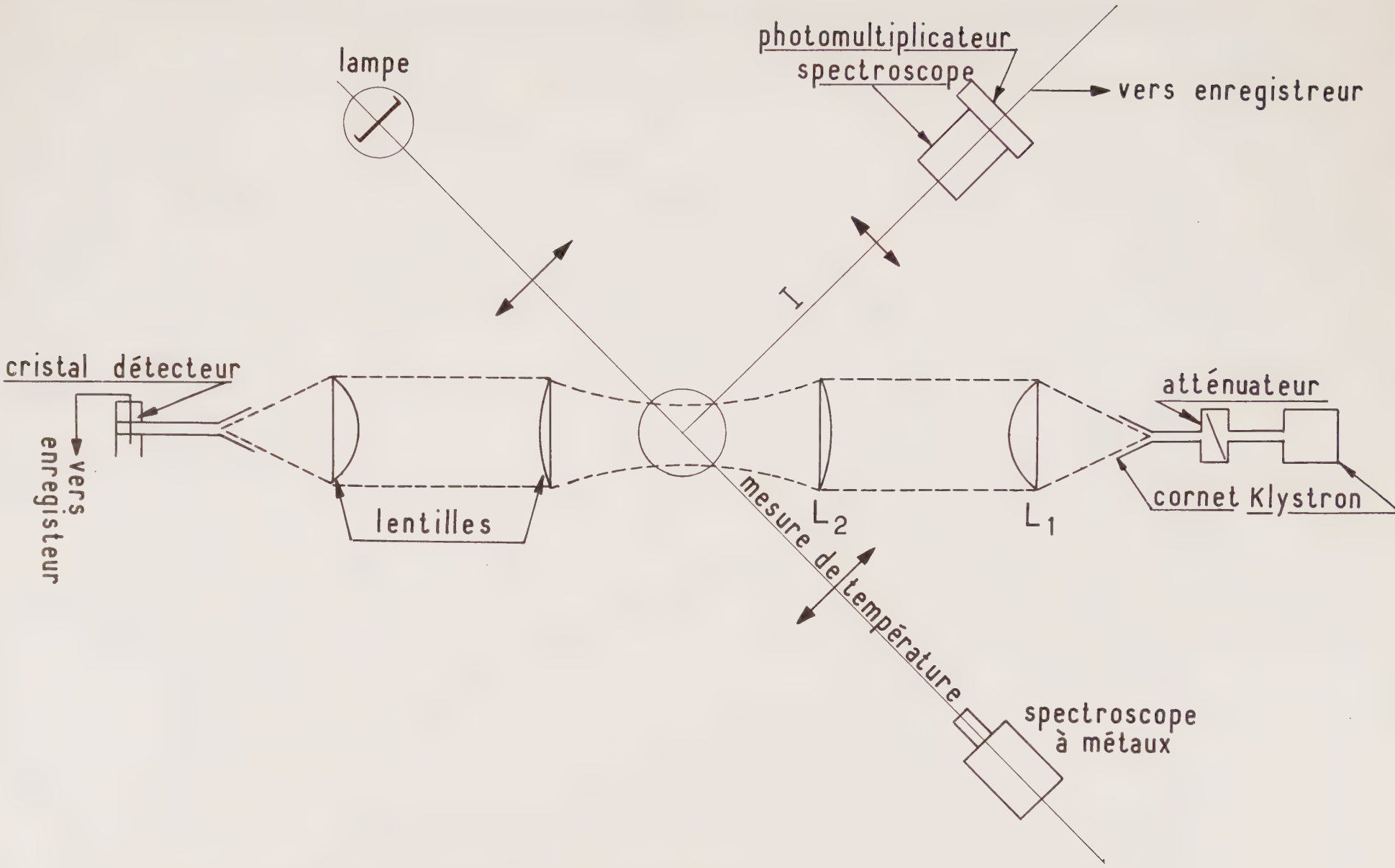

Fig. 5 _ Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de l'ionisation thermique dans la zone de post-combustion des flammes_

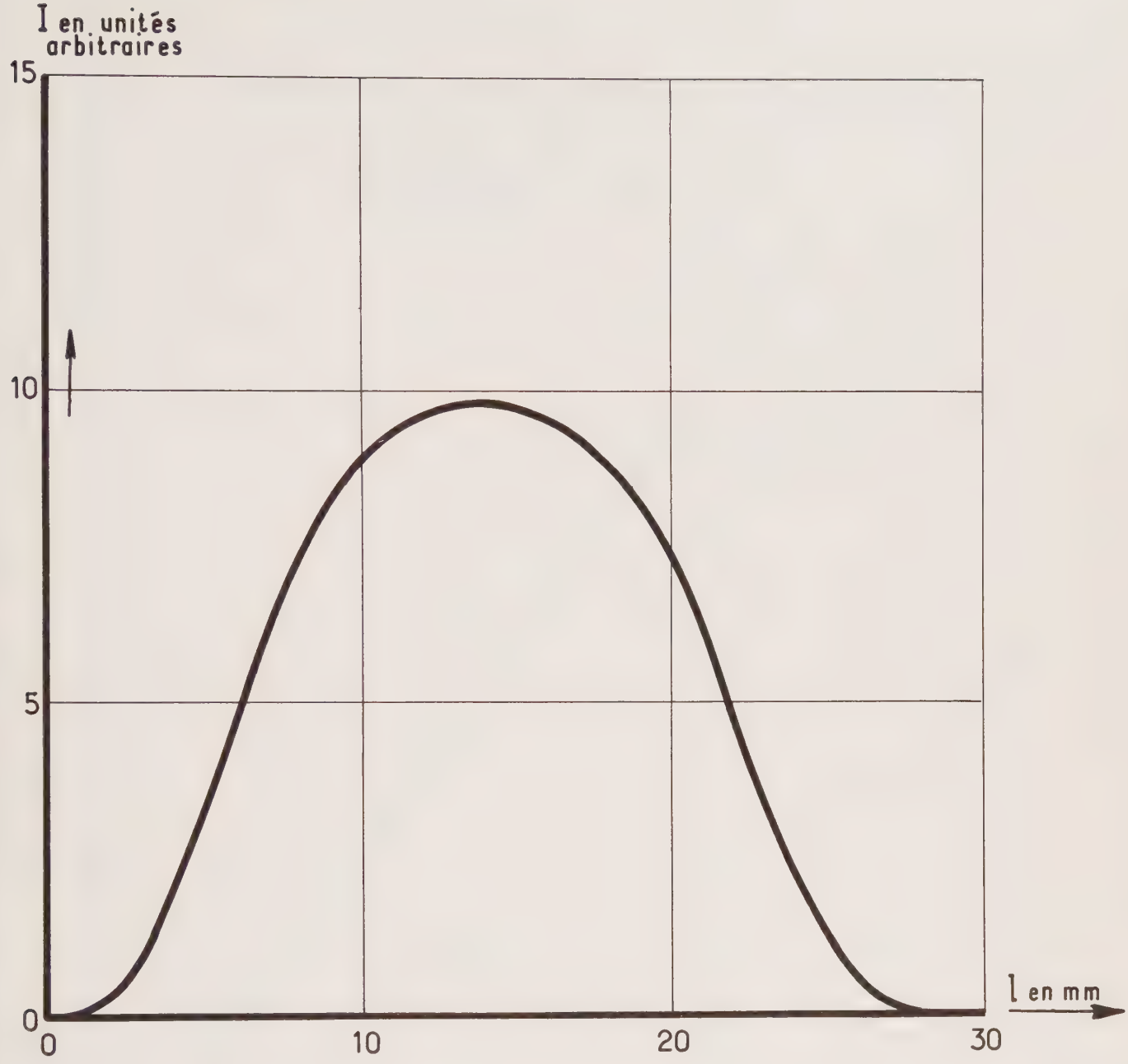

Fig.6 _ Profil de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665 Å sur une section transversale du plasma_

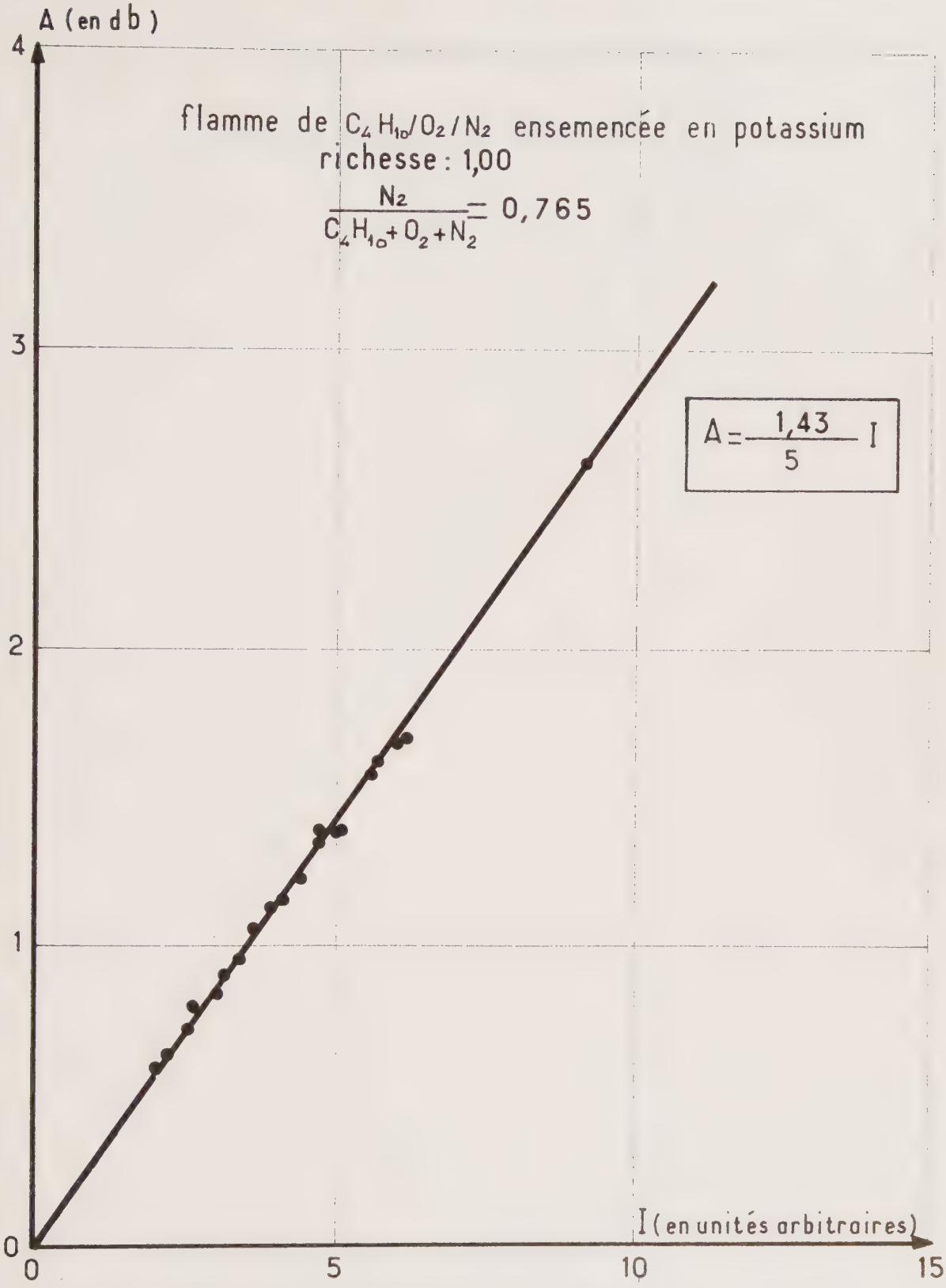

Fig. 7 _ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665Å

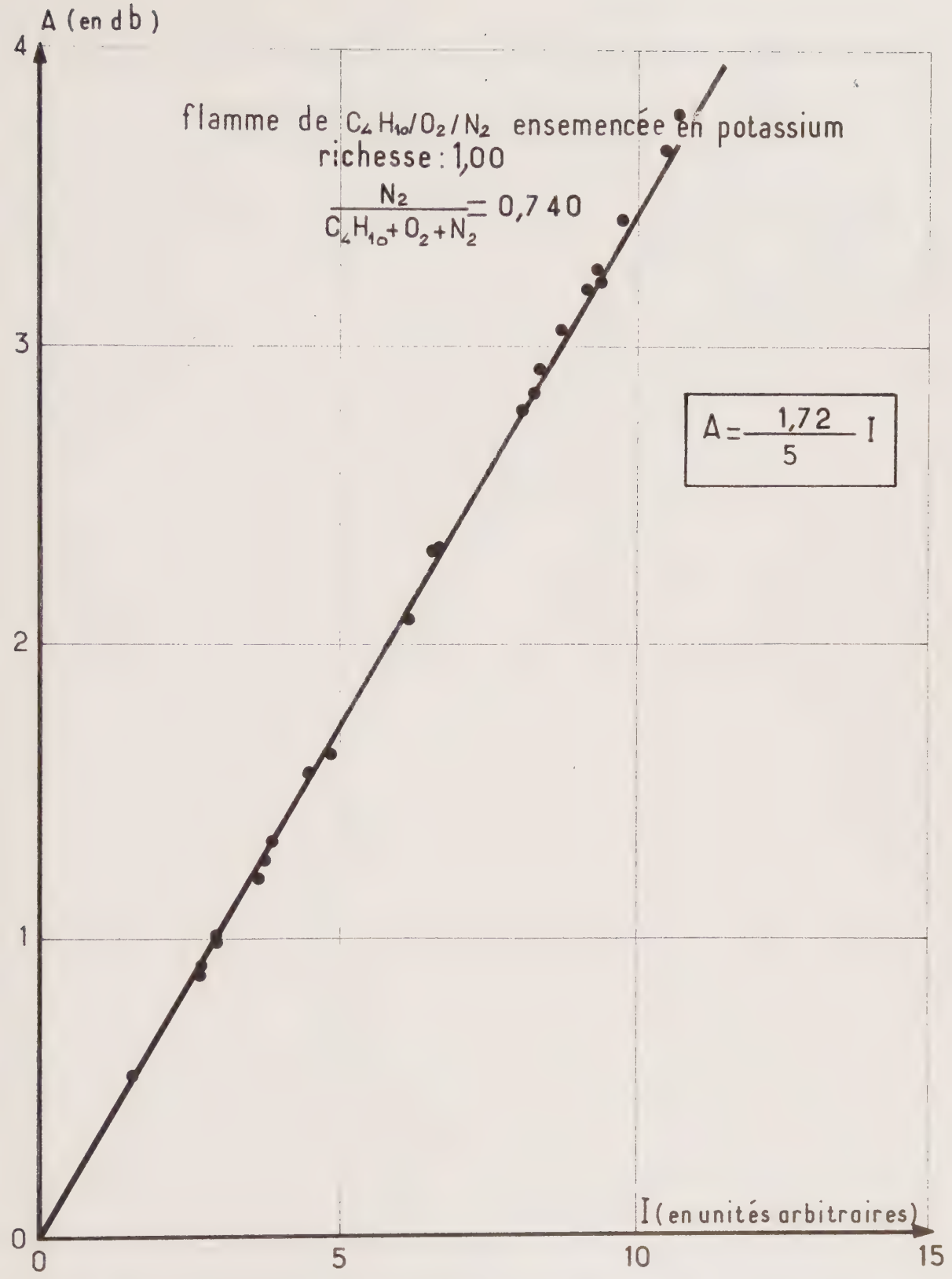

Fig.8 _ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665Å

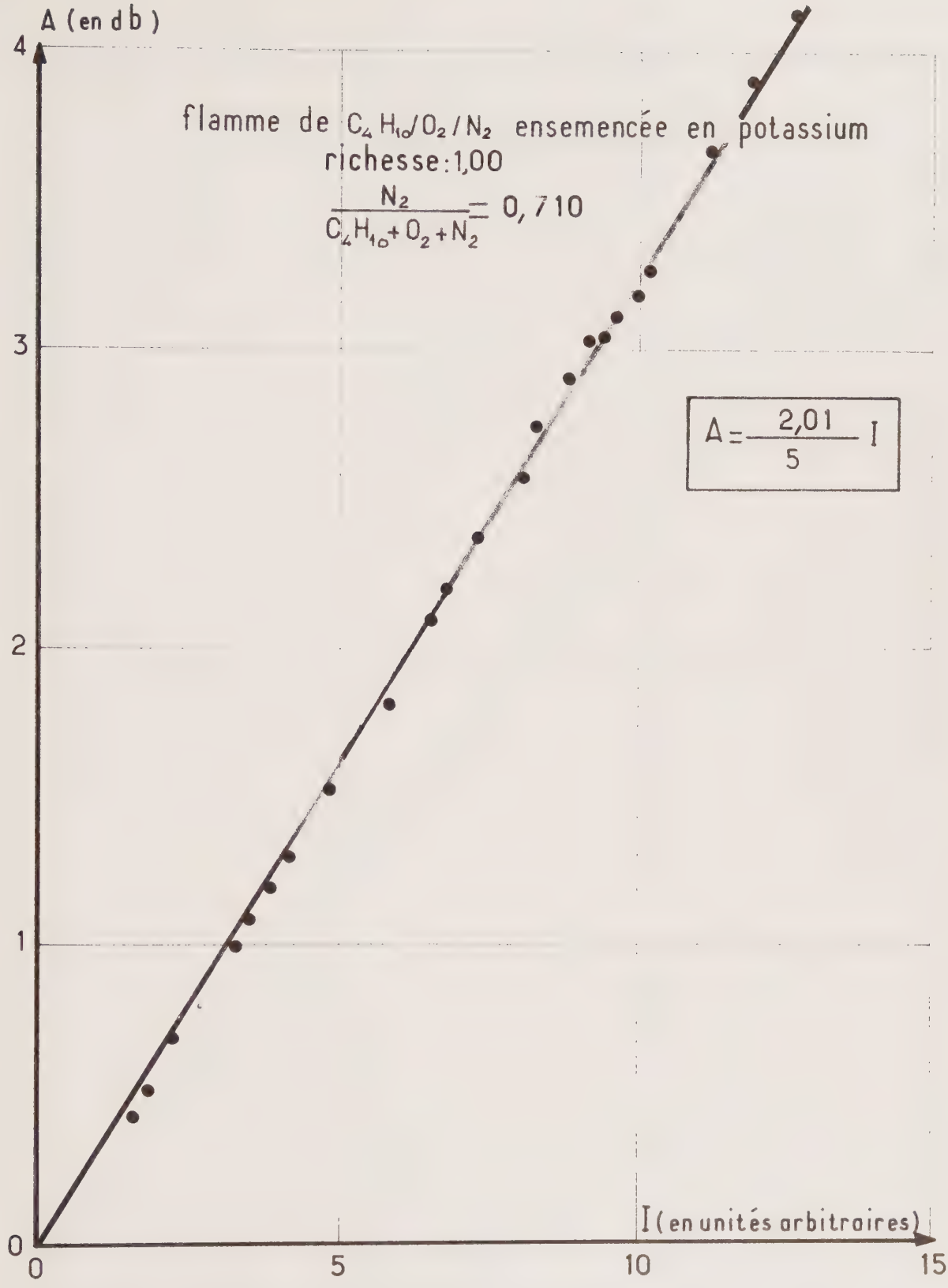

Fig.9 _ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665Å

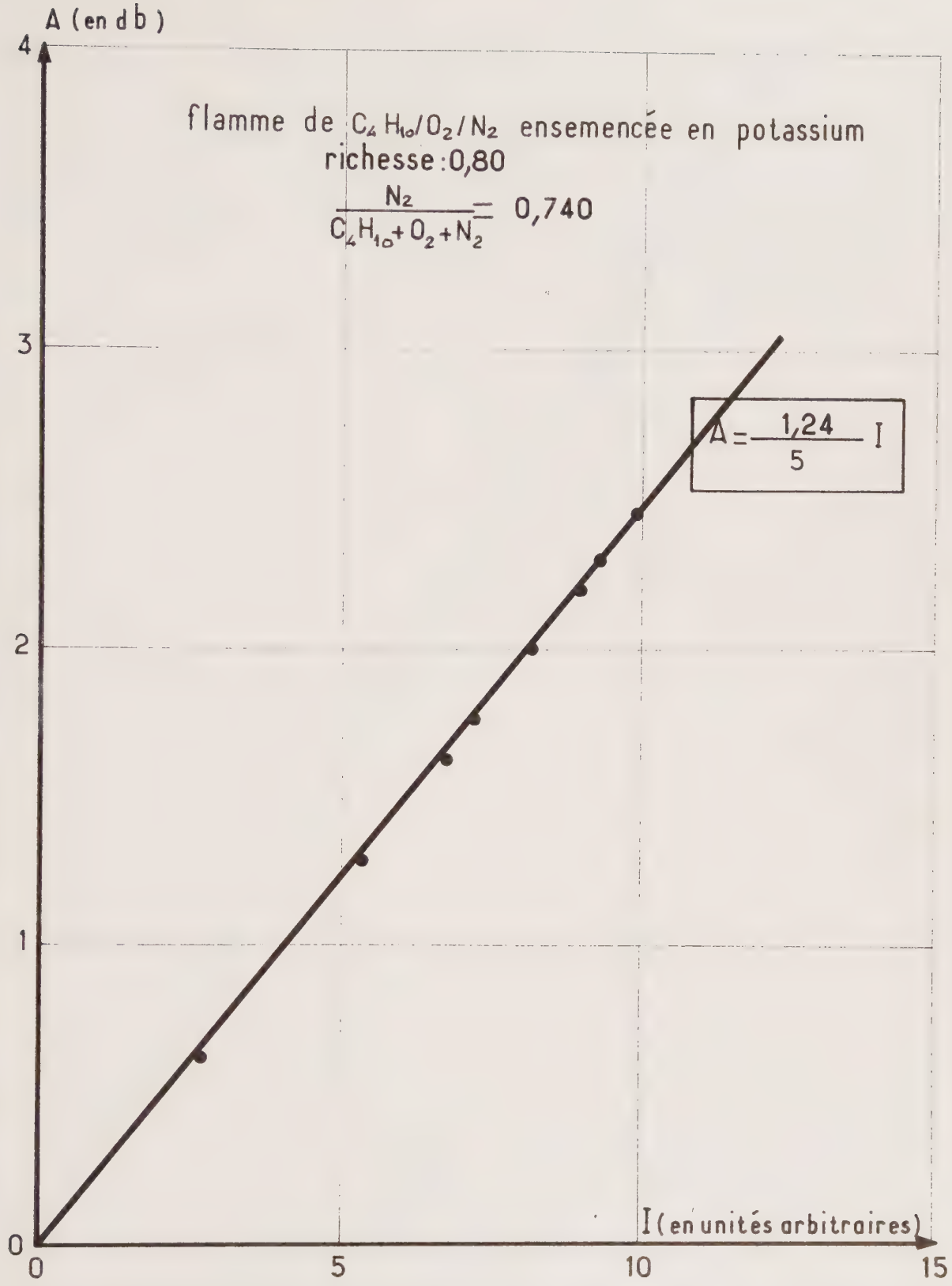

Fig.10_ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665Å

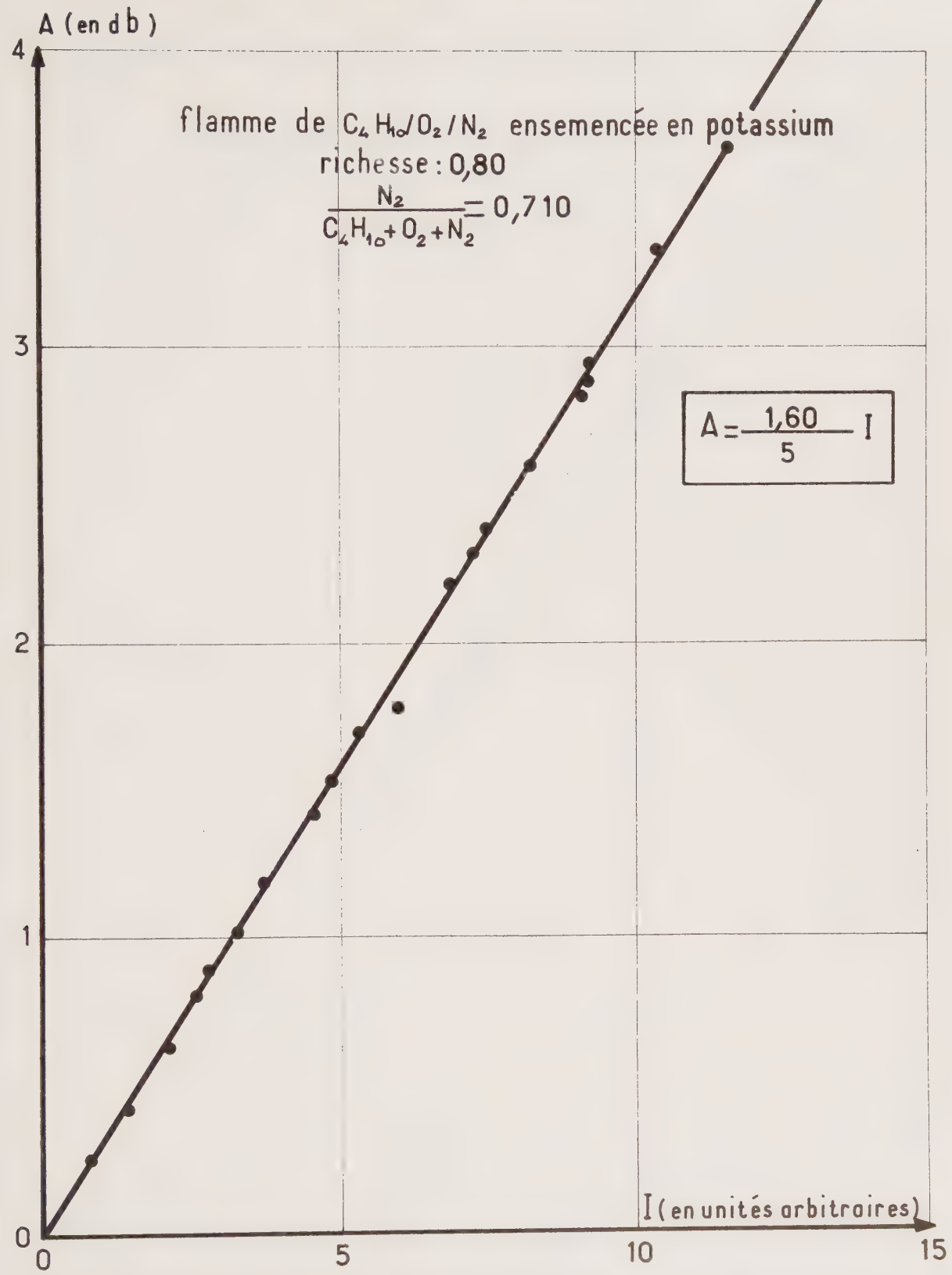

Fig.11_ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665Å

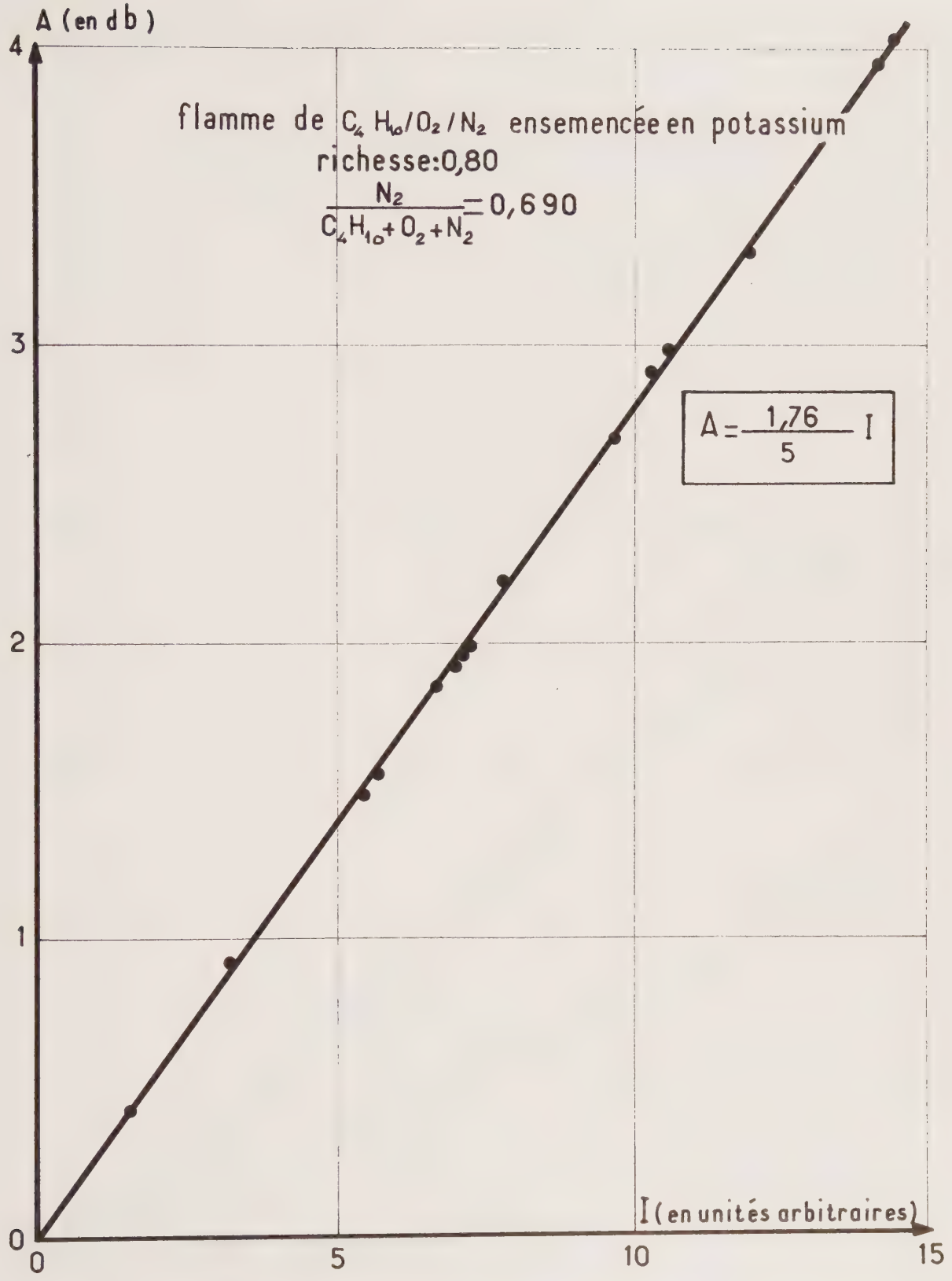

Fig.12_ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de l'intensité d'émission de la raie de résonance du potassium à 7665Å

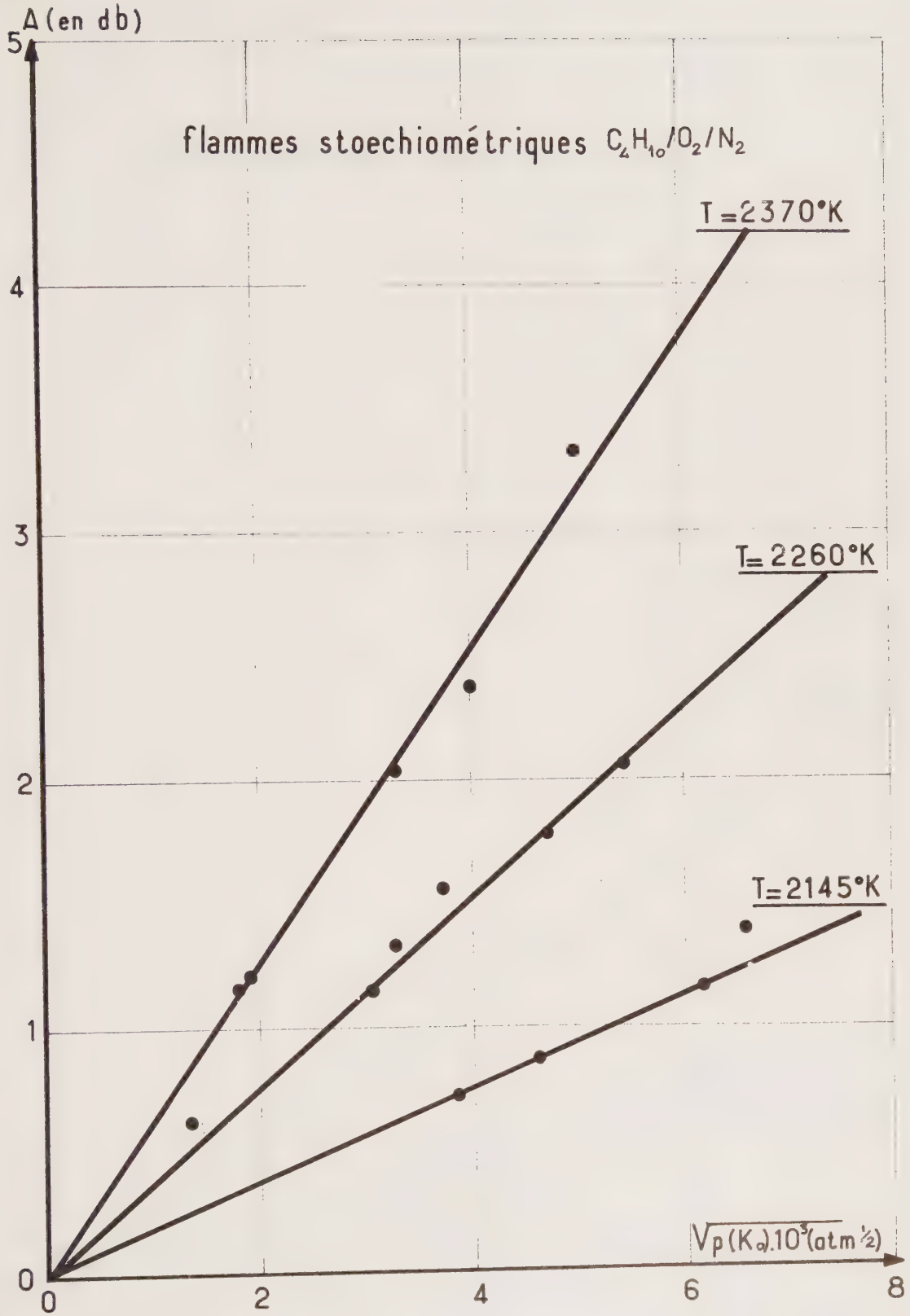

Fig.13 _ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de la racine carrée du taux d'ensemencement

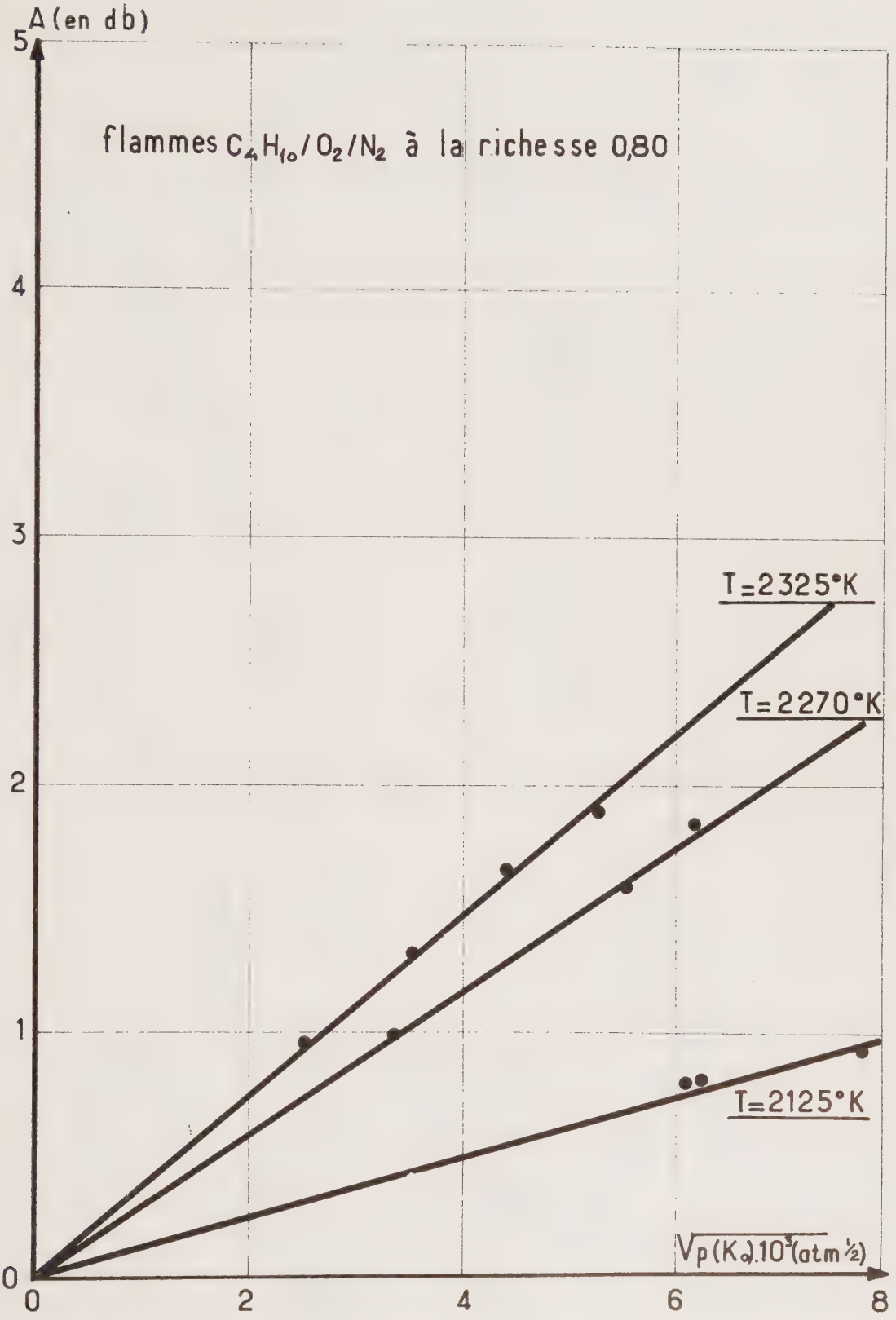

Fig.14 _ Variation de l'atténuation de l'onde en fonction de la racine carrée du taux d'ensemencement

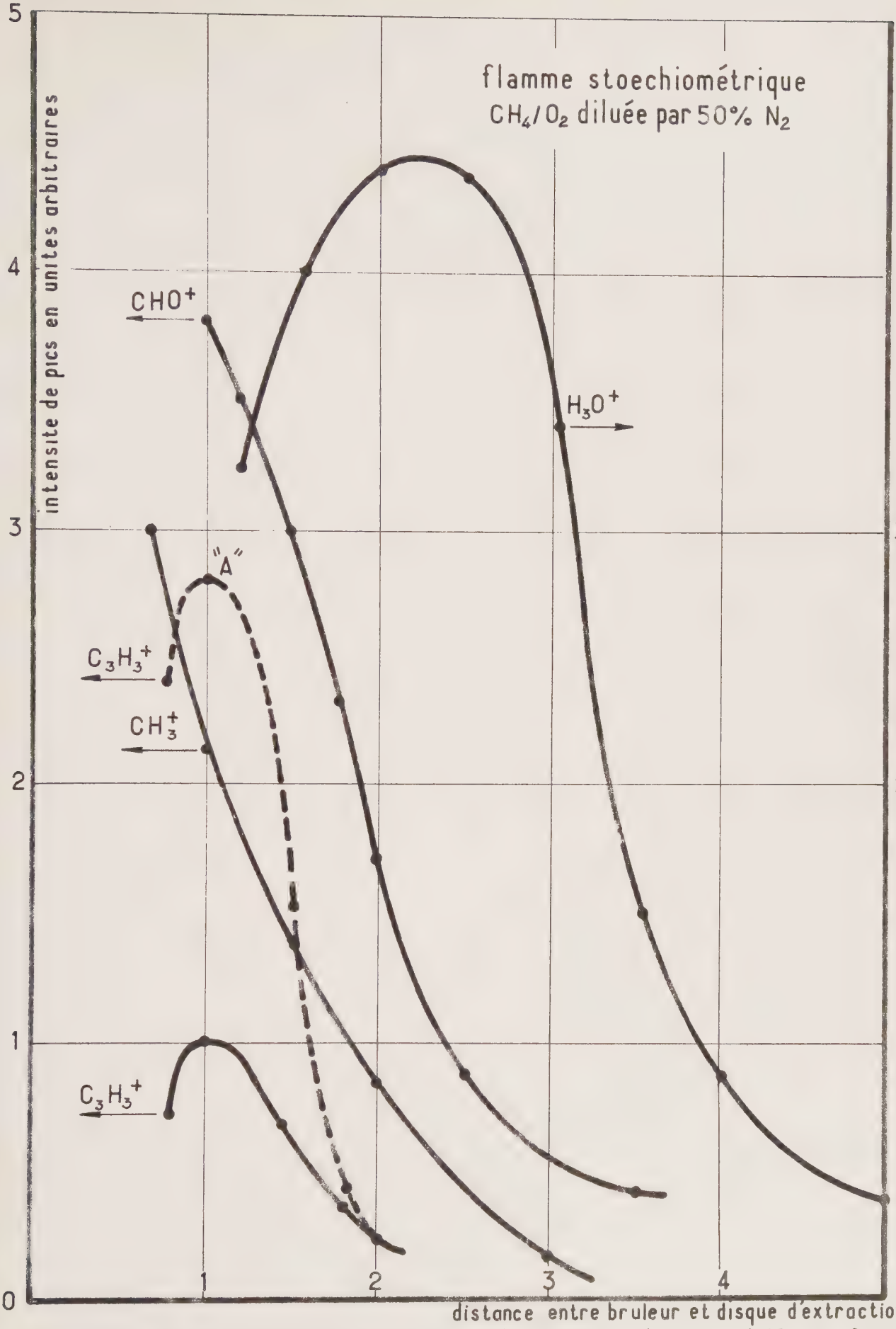

Fig.15 _ Profil de concentrations de quelques ions positifs en fonction de la distance d'extraction_Courbe "A": profil de l'ion $C_3H_3^+$, flamme CH_4/O_2 riche _

Vu et Approuvé

PARIS, le . 24 mars .1972 .

Le Président

de l'Université de PARIS VI